UNIV. OF
TORONTO
LIBRARY

Digitized by the Internet Archive
in 2009 with funding from
University of Toronto

http://www.archive.org/details/matematiskfysisk01dans

MATHEMATISK-FYSISKE

MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

I. BIND

KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1917—19

Q
62.
D28
bd.1

INDHOLD

1. Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VI. Af C. CHRISTIANSEN.
2. Fordampning fra Krystaloverflader. Af MARTIN KNUDSEN.
3. Undersøgelser over Omdannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat-Ligevægten. Affinitetsstudier XI. Af J. N. BRØNSTED og AGNES PETERSEN.
4. Sur la multiplication de séries absolument convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro. Par A. F. ANDERSEN.
5. En thermodynamisk Relation mellem Blandingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anvendelse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. Af J. N. BRØNSTED.
6. Recherches sur les polynomes d'Hermite. Par NIELS NIELSEN.
7. Om Townsends Teori for Stødionisation. Af P. O. PEDERSEN.
8. Stjerneskud over Danmark og nærmeste Omlande 1913—1917. Af TORVALD KØHL.
9. Moyens de contrôle de verres de lunettes et de systèmes optiques en général. Par M. TSCHERNING.
10. Une échelle de clarté, et remarques sur la vision à faible éclairage. Par M. TSCHERNING.
11. On the Lichtenberg Figures. Part I. A preliminary investigation. By. P. O. PEDERSEN.
12. The Composition of the Atmosphere. An account of preliminary investigations and a programme. By AUGUST KROGH.
13. Om en ny Metode til Frembringelse af Lydsvingninger. Af JUL. HARTMANN.
14. On the Reaction between Hydrogen and Bromine. By. J. A. CHRISTIANSEN.
15. La théorie de Gauss appliquée à la réfraction par incidence oblique. Par M. TSCHERNING.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **I**, 1.

EXPERIMENTALUNDERSØGELSER OVER GNIDNINGSELEKTRICITETENS OPRINDELSE. VI

AF

C. CHRISTIANSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1917.

§ 1. Indledning. Det har i flere Henseender stor Interesse at undersøge om isomere Forbindelser har samme Ballitet eller ikke. J. J. Thomson[1] er den første, der har søgt at besvare det Spørgsmaal ved at undersøge de tre Dioxybenzoler Pyrocatechin, Resorcin og Hydrochinon. Han fandt, at de to førstnævnte havde samme Ballitet som Vand, medens Hydrochinon havde en meget kraftigere Virkning. Jeg har dernæst optaget dette Spørgsmaal (IV, S. 303, Oversigterne for 1912), undersøgt de samme isomere Forbindelser og fundet, at de alle tre havde forskellig Ballitet. Sammesteds har jeg meddelt Maalinger af Balliteten for Blandinger af Kaliumchlorid paa den ene Side med Propylalkohol og Isopropylalkohol, paa den anden Side med Butylalkohol og Isobutylalkohol. De to sidstnævnte forholdt sig ganske ens, medens der var nogen Forskel paa de to førstnævnte.

Der trænges saaledes i høj Grad til nye Forsøg for at bringe Klarhed i denne Sag; Vanskeligheden herved laa navnlig i at tilvejebringe selve de isomere kemiske Forbindelser. I den Anledning henvendte jeg mig til Professor A. Christensen, som altid har vist disse Undersøgelser megen Interesse, og bad ham hjælpe mig dermed. Han gik med stor Beredvillighed ind derpaa, hvorfor jeg herved bringer ham min bedste Tak. I det følgende vil jeg meddele Udbyttet af de Forsøg, jeg har foretaget med det Materiale, jeg paa denne Maade er kommen i Besiddelse af. Som man vil

[1] Phil. mag. (5). T. 37. S. 341. 1894.

faa at se, er det saare langt fra, at Opgaven er løst; det er i Grunden kun et enkeltstaaende Resultater, der er fundne, men jeg har dog ment, at det var værd at offentliggøre dem: de vil dog altid kunne være til Vejledning ved videregaaende Undersøgelser.

§ 2. Vinsyre. Jeg skal først meddele Forsøgene over Vinsyrens Forhold. Denne Syre forekommer i fire Modifikationer, som beskrives saaledes i S. M. JØRGENSEN's organiske Kemi, 2. Udg. 1906, S. 122.

1. Almindelig Vinsyre, der drejer Polarisationsplanet til højre (*d*-Vinsyre).
2. Antivinsyre, der drejer det lige saa stærkt til venstre (*l*-Vinsyre).
3. Druesyre, der er en Forbindelse af lige Mol Højre- og Venstrevinsyre og derfor ikke drejer Polarisationsplanet.
4. Optisk uvirksom Vinsyre (Mesovinsyre), der heller ikke drejer Polarisationsplanet, men ikke saaledes som Druesyren kan spaltes til Højre- og Venstrevinsyre.

Forsøgene gav følgende Resultater:

	Alene	Bl. med $^2/_1$ m Alkohol	Bl. med $^2/_1$-*n.* NaCl
d-Vinsyre $^1/_{10}$ m	0,5	42,2	— 1,8
l-Vinsyre -	0,5	43,0	— 1,8
Druevinsyre -	0,5	44,2	— 1,8
Mesovinsyre -	0,5	47,2	— 1,8
Natriumclorid -	—	50	—
Vand	4	—	— 1,0

Heraf ses:

1. At disse Syrer i vandig Opløsning har en meget ringe ballisk Virkning, staar altsaa de uorganiske Syrer nærmest.

2. Det samme fremgaar ogsaa af, at de ved at blandes med NaCl giver et Udslag, der ikke er kjendelig forskelligt fra det, som Vandet giver ved at blandes med NaCl.

3. Dette stemmer ogsaa med, at det Udslag, de giver ved at blandes med Alkohol, er meget stort, ikke meget forskelligt fra det, som NaCl giver.

4. Balliteten for Blandinger af Vinsyrerne med Alkohol vokser langsomt, naar man gaar ned i Tabellen. Det er derfor muligt, at der kan være nogen Forskel paa Syrernes Ballitet. Dog synes det mig betænkeligt at fastslaa dette paa Grundlag af de foreliggende Forsøg, der tagne tilsammen nærmest peger i Retning af, at Vinsyrerne er aballiske.

Efter at disse Forsøg var gjorte, henstod Opløsningen i 9 Maaneder. Der var da dannet lidt Skimmel i *d*-Vinsyre, megen Skimmel i de tre andre. Opløsningerne selv gav nu alle Udslaget 0; blandede med 2 m. NaCl var Udslaget — 1. *d*-Vinsyre blandet med 2 m. Alkohol gav Udslaget 46, de 3 andre 50. Skimmeldannelsen havde altsaa ikke haft nogen videre Indflydelse paa deres Ballitet: de var stadig aballiske.

§ 3. Chlorpropionsyre. Professor A. Christensen har endvidere overladt mig vandige Opløsninger af *α*-Monochlorpropionsyre, *β*-Monochlorpropionsyre og Propionsyre. Alle 3 Opløsninger var 1 m.

Dato	Blandet med $^2/_1$-*n*. NaCl	m_b			
		$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_{16}$	$^1/_{64}$
5. Maj 1915	Propionsyre	113	101	52	11,5
26. - —	—	106,5	94	52	15
5. - —	*α*-Monochlorpropionsyre	68,5	37	14	2,5
26. - —	—	12,5	11	6	0,5
5. - —	*β*-Monochlorpropionsyre	— 13	— 27	— 13,5	— 5,5
26. - —	—	— 21,5	— 27,5	— 14	— 6
2. Okt. —	—	— 20,5	— 22	— 9	— 3

Heraf ses:

1. At Propionsyre har en meget større Ballitet end de to Chlorsubstitutioner, hvilket ogsaa var at vente.

2. At *α*-Forbindelsen er positiv, medens *β*-Forbindelsen er negativ.

3. At β-Forbindelsen holder sig nogenlunde uforandret i Tidens Løb, medens α-Forbindelsens Ballitet aftager stærkt.

For nærmere at undersøge dette Forhold tilberedtes ny Opløsning af α-Forbindelsen. Den var ogsaa 1 m.

Dato	Blanding med $^2/_1$-*n*. NaCl	m_b					
		$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$
2. Sept. 1915	α-Monochlorpropionsyre	30	19,5	14	9	5,5	5,5
28. - —	—	−20	−14	−25	1	3	0

Det har altsaa ikke været en Tilfældighed, at Balliteten aftager med Tiden. Professor A. CHRISTENSEN har meddelt mig følgende Oplysninger angaaende den benyttede α-Chlorpropionsyre: Præparatet var leveret fra Schuchardts Fabrik, Görlitz.

Opløsningen indeholdt ikke Klorion. Dens Koncentration blev bestemt ved alkalimetrisk Titrering. Klorindholdet blev bestemt efter Forsæbning, det stemte med den alkalimetriske Titrerings Resultat, og Præparatet syntes saaledes at være rent. — Man kunde tænke sig Nedgangen i Balliteten ved Henstand begrundet i, at Syren omdannedes til β-Klorproprionsyre. At dette imidlertid ikke kan være sket viste sig ved, at Ledningsevnen ikke aftog ved Henstand, hvilket maatte finde Sted ved Omdannelse til den langt svagere (mindre ioniserede) β-Syre. Nogen Dannelse af Klorion fandt ikke Sted ved Henstand. —

Det kunde maaske tænkes, at en flygtig Urenhed var tilstede; thi den aromatiske Lugt, Opløsningen havde, tabte sig ved Opvarmning. Vi underkastede derfor en $^1/_2$ m Opløsning en brudt Destillation paa Vandbad. Destillatet, der havde en aromatisk Lugt, kalder jeg *D* (Duften). Det fyldtes op til samme Rumfang, som den oprindelige Opløsning havde, og den tilbageblevne Vædske, *R*, fyldtes ligeledes op til dette Rumfang; den havde en sur Lugt. Jeg undersøgte nu paa sædvanlig Maade Balliteten af *D* og *R* og fandt derved følgende Resultat:

Blanding med $^2/_1$-*n*. NaCl	m_b				
	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$
α-Chlorpropionsyre *D*	3	1,5	0	2	»
— *R*	— 13,2	— 5,5	1	3	1,5
— *B*	— 13	— 4	1,5	3	»

Af Forsøgsrække *D* fremgaar, at Opvarmning i Vandbad har samme Virkning paa *α*-Syren som længere Tids Henstand. Man kunde da tænke sig, at den balloelektriske Kraft fandtes i »Duften« *D*; dette kan dog næppe være Tilfældet, thi i saa Fald maatte *D* have haft en større Virkning paa Ballometret end den fundne. Dette stemmer ogsaa med den under *B* anførte Forsøgsrække, som angiver Udslagene for Blanding af 4 ccm 2 m NaCl med 2 ccm 1 m gammel *α*-Chlorpropionsyre og 2 ccm af »Duften« *D*. Her er der ingen Virkning at mærke af »Duften«.

§ 4. Oxysmørsyre. Professor A. Christensen overlod mig Opløsninger af *α*- og *β*-Oxysmørsyre med den Bemærkning, at *α*-Syren sikkert var ren, medens der kunde være nogen Tvivl om *β*-Syrens Godhed.

Blanding af $^1/_2$-*n*. Oxysmørsyre med Elektrolytopløsninger.

Elektrolyt	*α*	*β*
2-*n*. Natriumchlorid	47	125
1-*n*. Svovlsyre	38	120
$^1/_2$-*n*. Natron	8	130
Vand	25	102

β-Syrens ballolytiske Virksomhed er altsaa flere Gange større end *α*-Syren. Mærkeligt er det, at der ikke er noget Tegn til, at *β*-Syren kan neutraliseres af Natron.

Med samme Præparat af *α*-Syren, men et nyt af *β*-Syren anstilledes følgende Forsøg.

Blanding af Oxysmørsyre med 2-*n.* Natriumclorid.

	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$	$^1/_{256}$	$^1/_{512}$	0
α	48	34	20	9,5	3	—	—	—	—	— 1
β	—	125	> 125	108	75	40	20	8	3	— 1

Der er herefter ingen Grund til at tvivle om Renheden af det først anvendte β-Syre-Præparat.

Da $^1/_{128}$-*n.* α-Syre og $^1/_{128}$ β-Syre giver samme Virkning, vil den i V. S. 548 definerede Ballitetsgrad være næsten 16 Gange saa stor for β- som for α-Syren.

§ 5. Chlor- og Bromsubstitutioner. Nogle af de Præparater, som Professor A. CHRISTENSEN har overladt mig kan benyttes til Besvarelse af Spørgsmaalet, om Chlor- og Bromsubstitutioner har samme Indflydelse paa Balliteten.

	m_b						
	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$
Chloralhydrat Juni 1915	— 93,5		— 93		— 64		— 23,5
Bromalhydrat - —	— 83		— 97		— 61		— 16,5
Chloralhydrat Marts 1916	— 77	— 84	— 74	— 58	— 35	— 18	— 9,5
Bromalhydrat - —	— 72	— 85	— 83	— 61	— 31	— 12,5	— 5
Monochloreddikesyre Maj 1915	— 31,5		— 14,5		— 5.5		— 1,5
Monobromeddikesyre - —	— 40,5		— 22,5		— 7		— 3
Monochloreddikes. Marts 1916	— 22,5	— 17	— 11,5	— 6			
Monobromeddikes. - —	— 26	— 20	— 12,5	— 7			

Herefter er der ikke stor Forskel paa Virkningen af de to Substitutioner. Det samme Resultat er tidligere fundet, se IV, S. 550. Med Hensyn til Chloralhydrat henvises til Forsøgene med Oplosninger af et Præparat fra KAHLBAUM (V, S. 554, Oversigterne 1915).

Af α-Syrer har jeg endvidere fra Prof. A. CHRISTENSEN modtaget α-Monobromsmørsyre og α-Monobromvalerianesyre; de har givet følgende Balliteter.

Blanding med $^2/_1$-*n*. NaCl	m_b							
	$^1/_5$	$^1/_{10}$	$^1/_{20}$	$^1/_{40}$	$^1/_{80}$	$^1/_{160}$	$^1/_{320}$	$^1/_{640}$
Smørsyre	150,5		81		19			
$^7/_5$ 15, α-Monobromsmørsyre	58,5		30		5,5			
$^{10}/_{11}$ 15, —	54,5		31		5,5			
$^{14}/_3$ 16, —		48	30	13	4			
Valerianesyre		158,5		65		13,5		1
$^8/_5$ 15 α-Monobromvalerianesyre		127		53		10,5		0
$^{14}/_3$ 16 —		154	80	56	24	9	7,5	

Medens α-Chlorpropionsyrens Ballitet aftager stærkt ved Henstand, er der næppe nogen Forandring for de to her behandlede α-Syrer at paavise. Man tør sikkert sige, at nylavede α-Haloidsubstituter af Propion-, Smør- og Valerianesyre giver en betydelig positiv Ballitet, der dog er mindre end de oprindelige Syrers Ballitet.

Af V, S. 553 ses af Forsøg anstillede med Præparater, som jeg skylder Professor E. Bilmann, at Blandinger af $^1/_{10}$ m α-Monobromsmørsyre og $^2/_1$-*n*. NaCl gav Udslaget 48,5, identisk med det ovenfor fundne, medens $^1/_{10}$ α-Isobromsmørsyren gav 59.

Af V, S. 552 ses, at tilsvarende Blandinger med α-Monobromravsyre og Isopropylbrommalonsyre gav henholdsvis —10,3 og —3,5.

Dette Arbejde er udført i Institutet for almindelig Patologi, hvis Direktør Hr. Professor C. J. Salomonsen jeg herved bringer min Tak.

Meddelt paa Mødet d. 26. Maj 1916.
Færdig fra Trykkeriet d. 23. August 1917.

Af samme Forfatter er tidligere offentliggjort følgende:

Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse:

I.	D. Kgl. D. Vid. Selsk.		Oversigt,	1894, 189—219.
II.	—	—	—	1909, 581—601.
III.	—	—	—	1911, 209—244.
IV.	—	—	—	1912, 269—316.
V.	—	—	—	1915, 639—577.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab
Matematisk-fysiske Meddelelser. **I**, 2.

FORDAMPNING FRA KRYSTALOVERFLADER

AF

MARTIN KNUDSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1917.

I en Krystal er de enkelte Atomer som bekendt ordnede paa ganske regelmæssig Maade, og den Tanke ligger da nær, at de kvasielastiske Kræfter, hvormed Atomerne er bundne til deres Ligevægtsstillinger har forskellig Størrelse i forskellig Retning. Den Antagelse, at naar en Krystal fordamper, vil Atomerne forlade Krystaloverfladen i visse foretrukne Retninger, er da heller ikke fjerntliggende, og jeg har derfor foretaget nogle eksperimentelle Undersøgelser herover.

Forsøgene udfortes med naturlige og med kunstig fremstillede Svovlkrystaller, med Spalteflader af langsomt størknet Zink, der viser et udpræget krystallinsk Brud med store plane Flader, med naturlige Solvkrystalblade og med Spalteflader af naturlig forekommende Antimonglans.

Krystalstykket tildannedes som en lille Plade med en saa vidt muligt ubeskadiget Krystal- eller Spalteflade. Pladen anbragtes i en lille Jernfatning som vist i Fig. 1, idet den skruedes fast mellem den massive Cylinder B og Hætten A. I Hætten A var der forneden en cirkelformet Aabning med Diameter 6 mm, og da den Krystalflade, som skulde undersøges, sædvanlig var noget mindre, indsnævredes Aabningen til 2 eller 3 mm ved at lægge en ganske tynd Platinplade med et Hul af denne Størrelse i Bunden af Hætten. Naar Apparatet var skruet sammen, var Platinpladen trykket mod den plane Krystalflade, og For-

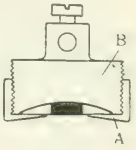


Fig 1.

dampning kunde kun foregaa fra den ubedækkede Del af Krystalfladen.

Krystallen med Indfatning ophængtes, som Fig. 2 viser, i en Platintraad, som kunde opvarmes ved en elektrisk Strøm og derved give Krystallen en passende Temperatur, saa Fordampningen foregik med rimelig Hastighed. En med Rør og Schliff forsynet Glaskugle G med 6 cm Diameter anbragtes saaledes, at Krystaloverfladen saa nøje, som det kunde afgøres paa Øjemaal, udgjorde en Del af Kuglefladen. Efter at Apparatet var pumpet lufttomt, sattes Glaskuglen ned i flydende Luft, og Krystallen opvarmedes langsomt, indtil et halvgennemsigtigt Beslag havde dannet sig paa Kuglen ved Fordampning fra den frie Krystalflade. Sølvkrystalstykket anbragtes ikke i den beskrevne lille Jernfatning, men fæstedes direkte paa Opvarmningsplatintraaden.

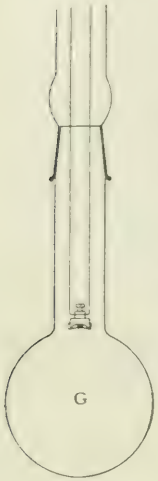


Fig. 2.

De Beslag, som dannedes af Sølv, Zink og Antimonglans, viste sig at være lige gennemsigtige overalt paa Kuglen, og som jeg tidligere har vist[1], kan man heraf slutte, at Cosinusloven gælder for Stofudsendelsen fra Krystalfladen, eller at denne Lov i hvert Fald gælder med stor Nøjagtighed.

Saa tynde Svovlbeslag, som her bliver Tale om at danne, vil være fuldstændig gennemsigtige, men paa Grund af Svovlets store Brydningsforhold i Sammenligning med Glassets Brydningsforhold kan man erkende Tilstedeværelsen af Svovlbeslaget ved de dannede Interferensfarver, der var meget stærkt udprægede. Det viste sig, at Farverne ikke var ganske ens overalt paa Glaskuglen, men Forskellene var dog ikke væsentligere, end at man kunde tilskrive dem en Skævhed i Krystallens Anbringelse i Forhold til Glaskuglen.

[1] M. KNUDSEN, Vid. Selsk. Overs. 1916, S. 272.

Ved Svovlets Fordampning dannedes en 0,15 mm dyb Fordybning i den fritliggende Svovlflade, og set under Mikroskopet viste Fladen en kornet Struktur, medens den Del af Svovlfladen, som havde været dækket af Platinpladen, var næsten fuldstændig blank og viste ganske fine Ridser, som formentlig havde været i Overfladen, før den bragtes ind i Apparatet. Det syntes saaledes, som om Platinpladen praktisk talt havde forhindret enhver Fordampning fra den af Platinet dækkede Overflade. De andre undersøgte Stoffer viste ligesom Svovlet en noget uregelmæssig og kornet Overflade efter Afdampningen. Ved Forsøgene blev det naturligvis paaset, at Stofferne ikke smeltede.

Da Krystalfladerne antager en kornet Struktur under Fordampningen, kan samtlige Atomer i Overfladelaget ikke samtidig antage Dampform, og dette er tilstrækkelig Forklaring paa, at Molekuludsendelsen ikke holder sig til enkelte foretrukne Retninger.

At slet ingen specielle Retninger vil være foretrukne ved Atomernes Udsendelse fra en Krystalflade, men at Cosinusloven maa gælde eksakt, fremgaar som Følge af den Antagelse, at naar et Dampmolekule træffer den faste Fase af samme Stof, vil Molekulet have Sandsynligheden Nul for at blive tilbagekastet. Denne Lov er hidtil kun vist at gælde for Kvægsolv[1], Zink[2] og Cadmium[3] og at gælde med stor Nøjagtighed. Antager man, at Loven er almengyldig, ser man umiddelbart, at Cosinusloven maa gælde for Fordampningen fra en Krystalflade, der er i Ligevægt med Krystallens mættede Damp. For de indfaldende Atomer gælder nemlig Cosinusloven, og saa maa den ogsaa gælde for de fordampende, da der ellers ikke kunde være Ligevægt.

Den Omstændighed, at Cosinusloven ved de udførte For-

[1] M. Knudsen, Vid. Selsk. Overs. 1915, S. 308.
[2] M. Knudsen, Vid. Selsk. Overs. 1916, S. 303.
[3] R. W. Wood, Phil. Mag., 6th series, Oct. 1916, p. 364.

sog har vist sig at gælde for Fordampningen fra en Krystalflade, tør man maaske tage til Indtægt for Antagelsen om Almengyldigheden af Loven om Umuligheden af Tilbagekastning, men medens Rigtigheden af denne Lov nødvendig medfører Cosinuslovens Gyldighed, er det omvendte dog naturligvis ikke Tilfældet.

Til Carlsbergfondets Direktion vil jeg gerne udtale min bedste Tak for de mig bevilgede Midler til Arbejdets Udførelse.

Meddelt paa Mødet d. 27. April 1917.
Færdig fra Trykkeriet d. 20. Juni 1917.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **I**, 3.

UNDERSØGELSER OVER OMDANNELSEN AF RECIPROKE SALTPAR

SAMT OVER BENZIDIN-BENZIDINSULFAT-LIGEVÆGTEN

AFFINITETSSTUDIER XI

AF

J. N. BRØNSTED OG AGNES PETERSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1917

I. Indledning.

En af de simpleste Methoder til Bestemmelse af Affiniteten ved Omdannelsen af reciproke Saltpar beror, som tidligere paavist[1], paa en Maaling af det kemiske Potential af eet af de fire Salte i ren Tilstand og i Blandingen af de tre andre. Denne Methode kræver altsaa, at tre af Systemets Salte kan koeksistere. Ved den elektrometriske Maaling er det naturligvis tillige nodvendigt, at de som Depolarisatorer tjenende faste Elektrolyter ikke paavirkes af de anvendte Saltsystemer. Saaledes er Anvendelsen af de simple Methoder f. Eks. paa Systemet Natrium-Kaliumsulfat udelukket paa Grund af den her optrædende Glaseritdannelse, ligesom Natriumklorid-Kaliumbromid-Omsætningen vanskeliggores, derved at den almindelige Kloridelektrode Kalomelelektroden ikke kan eksistere i Berøring med fast Alkalibromid.

Disse Vanskeligheder forsvinder ved Anvendelse af Elementer, der kun indeholder eet af de fire til Systemet horende Salte. Der kræves da til Bestemmelsen fire Elementer, hvis Elektrodepar er dannede ved Kombination af de to Kation- og de to Anionelektroder. F. Eks. vil der til Maaling af Omsætningen $KCl + NaBr \rightarrow KBr + NaCl$ kræves fire Elementer af følgende Typer:

$$K\,|\,KCl\,|\,Cl, \qquad Na\,|\,NaCl\,|\,Cl, \qquad K\,|\,KBr\,|\,Br, \qquad Na\,|\,NaBr\,|\,Br,$$

hvor K og Na naturligvis ikke behover at betegne Elektroder af de frie Metaller Kalium og Natrium men kun Elektroder, som er reversible m. H. t. disse Metaller, ligesom Cl og Br betegner Klorid- og Bromidelektroder, ɔ: Elektroder, der er reversible m. H. t. Klor og Brom.

[1] Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 841 (1911). Zeitschr. f. physikalische Chemie 80, 206 (1912).

Omsætningen i saadanne Elementer kan skrives K + Cl → KCl og analogt, og man kan følgelig let ved Addition af de med Fortegn regnede Reaktioner naa til den ønskede dobbelte Omsætning imellem Saltene, hvis Affinitet da paa tilsvarende Maade faas af de 4 Elementers elektromotoriske Kræfter.

Det drejer sig herefter væsentligst om at udfinde Elektroder, der fungerer reversibelt m. H. t. de fire i Systemet indgaaende Stoffer. For Klorets og Bromets Vedkommende er Merkuroklorid- og Merkurobromidelektroderne kendte som i det Hele velegnede, reversible Elektroder. For Metallernes Vedkommende er der adskillige Muligheder, af hvilke den simpleste for Kalium kan udtrykkes ved:

$$X \mid XR,\ KR,$$

hvor X er et Metal, der kan anvendes som reversibel Elektrode i metallisk ledende Tilstand, XR et Salt af dette Metal med Syreresten R, og KR altsaa denne Syrerests Kaliumsalt. For Natrium bliver Elektroden paa tilsvarende Maade:

$$Y \mid YS,\ NaS,$$

hvorved man da specielt kan have $X = Y$ og $R = S$.

Ved Hjælp af Elementer af denne Art er der i dette Arbejde foretaget Bestemmelser af Affiniteten ved Omsætningen:

$$KCl + NaBr \rightarrow KBr + NaCl \qquad (I)$$

under Anvendelse af Brint, Vinsyre og dennes sure Alkalisalte som Hjælpestoffer. Her er altsaa valgt $X = Y =$ Brint, $R = S = C_4H_5O_6$. Endvidere er maalt Affiniteten ved Omsætningen:

$$KCl + \tfrac{1}{2}Na_2SO_4 \rightarrow \tfrac{1}{2}K_2SO_4 + NaCl \qquad (II)$$

paa følgende Maade. Systemet af 3 Salte er her instabilt paa Grund af den ovennævnte Glaseritdannelse, men de to Systemer: Kaliumklorid + Kaliumsulfat og Natriumklorid + Na-

triumsulfat er hver for sig fuldkommen stabile. Tilsætter man til disse to Systemer Svovlsyre af samme Potential, vil der ved de derved fremkaldte Reaktioner:

$$\tfrac{1}{2}H_2SO_4 + KCl \rightarrow \tfrac{1}{2}K_2SO_4 + HCl$$

og

$$\tfrac{1}{2}H_2SO_4 + NaCl \rightarrow \tfrac{1}{2}Na_2SO_4 + HCl$$

dannes Saltsyre af to Potentialer, hvis Differens er et Maal for den søgte Omsætningsaffinitet. De to Potentialer maales med Brint- og Kalomelelektroder. Det konstante Svovlsyrepotential er opnaaet ved at bringe Opløsningerne i Ligevægt med det tungtopløselige Benzidinsulfat og dets Svovlsyrefraspaltningsprodukter. Da Arten af disse var ubekendt, var det tillige nødvendigt at foretage en Undersøgelse af de i Systemet Benzidin-Svovlsyre-Vand ved Nærværelse af forskellige Salte optrædende Ligevægte.

II. Maaling af Reaktionen $KCl + NaBr \rightarrow KBr + NaCl$ ved Hjælp af Vinsyreelementer.

Ifølge tidligere Undersøgelser[1] over Systemet $KCl + NaBr$ er dette Saltpar instabilt i Forhold til det reciproke Saltpar $KBr + NaCl$, og Affiniteten har altsaa den ved Reaktionstegnet i det ovenstaaende Reaktionsskema angivne Retning.

Til Maaling af Affiniteten anvendtes de i Indledningen skitserede Elementer, hvis Sammensætning altsaa var følgende (T betegner Tartratresten $C_4H_4O_6$):

$$H\,|\,H_2T,\ KHT,\ KCl\,|\,HgCl.Hg \qquad (1)$$

$$H\,|\,H_2T,\ NaHT.H_2O,\ NaCl\,|\,HgCl.Hg \qquad (2)$$

$$H\,|\,H_2T,\ KHT,\ KBr\,|\,HgBr.Hg \qquad (3)$$

$$H\,|\,H_2T,\ NaHT.H_2O,\ NaBr.2H_2O\,|\,HgBr.Hg, \qquad (4)$$

[1] Zeitschr. f. physikalische Chemie 82, 621 (1913).

idet særlige Undersøgelser, som senere skal omtales, havde vist, at baade Natriumhydrotartrat og Natriumbromid i Ligevægt med de øvrige i Elementerne værende Stoffer optræder med det normale Vandindhold, henholdsvis 1 og 2 Mol H_2O.

Ved Opbygning af Elementerne kræves kun, at Vædsken er mættet med de faste Salte, og de optrædende Koncentrationer er derfor i og for sig uden Betydning for Maalingen. Da der imidlertid her er Tale om meget store Opløseligheder, som yderligere gensidig paavirker hinanden i en meget væsentlig Grad, saa at man paa Forhaand er ude af Stand til at bedømme, hvormeget af hvert Stof der skal benyttes til Dannelse af den mættede Opløsning, viste det sig mere praktisk først at bestemme de paagældende Ligevægte, ɔ: de Koncentrationer, der viser sig i Opløsninger, som er mættede med alle de til hvert Elementsystem hørende faste Stoffer.

Disse Bestemmelser foretoges ved at fremstille Opløsningerne af Vand og et stort Overskud af fast Stof. Denne Opløsning analyseredes, og en Opløsning af samme Sammensætning roterede da ved 20° med de 3 faste Stoffer, indtil Sammensætningen ikke forandrede sig ved Tilsætning af mere fast Stof. Herved fandtes for de fire Opløsninger følgende Resultat:

Tabel 1. Ligevægten imellem Vand, Vinsyre, dens sure Alkalisalte og Alkalihalogenid.

$t = 20°,0$. Tallene angiver Gram i 10 Gram Opløsning.

1. KCl		2. NaCl		3. KBr		4. NaBr	
KCl	1.72	NaCl	1.42	KBr	2.46	NaBr	3.29
H_2T	5.33	H_2T	5.16	H_2T	4.57	H_2T	4.33
HCl	0.21	HCl	0.01	HBr	0.36	NaHT	0.08
H_2O	2.74	H_2O	3.41	H_2O	2.61	H_2O	2.30

Som man ser, er Opløsningerne meget koncentrerede. Særlig Natriumbromidopløsningen, som kun indeholder 23 % Vand, er meget viskos, omtrent af samme Konsistens som

Glycerin, hvad der dog ikke hindrer en hurtig Indstilling af Ligevægten. Endvidere ses det, at kun Natriumbromidopløsningen indeholder — eller kan opbygges af — positive Mængder af surt Tartrat. De andre Opløsninger er karakteriserede ved et Indhold af Halogenbrinte, der er dannet ved en Omsætning som f. Eks. følgende:

$$KCl + H_2T \rightarrow KHT + HCl$$

og de analoge. Kaliumsaltene og Vinsyre vil altsaa udskille Kaliumhydrotartrat og ligeledes Natriumklorid og Vinsyre — om end kun i ringe Mængde — Natriumhydrotartrat, skønt dette Salt er ca. 10 Gange saa let opløseligt som Kaliumsaltet. Disse tre Opløsninger er altsaa »inkongruent« mættede, og kun Natriumbromidopløsningen »kongruent« mættet[1].

Til fuldstændig Bestemmelse af Reaktionsforløbet i Elementerne var det endvidere, som nævnt ovenfor, nødvendigt at fastslaa, om de normalt hydratiserede Forbindelser Natriumhydrotartrat og Natriumbromid i Berøring med de koncentrerede, mættede Opløsninger blev afvandede eller ikke. Dette lod sig lettest afgøre ved Maaling af saavel Hydraternes som Opløsningernes Damptryk. Forsøg paa at bestemme Dampspændingen af Natriumhydrotartrathydratet viste, at dette Damptryk var meget ringe, saa ringe, at der ikke kunde være Tale om en Afvanding af Saltet i Berøring med mættet Opløsning. Endog i Vakuum over Svovlsyre var Vandfraspaltningen i Løbet af 24 Timer kun ubetydelig. For Natriumbromidets og Opløsningernes Vedkommende fandtes ved 20° følgende i mm Bromnaftalin angivne Tal.

Tabel 2. Dampspænding (i mm Bromnaftalin) ved 20°.0.

$NaBr.2H_2O$	50.2 (p_{NaBr})
Opløsning 2.....	89.2 (p_2)
Opløsning 4.....	56.0 (p_4)

[1] Meyerhoffer, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien 104 (1895) II, b.

Opløsning 2 og 4 er de i Tabel 1 under henh. 2 og 4 anførte Opløsninger.

Det fremgaar heraf, at ogsaa Natriumbromidet i Elementet i Berøring med Opløsning 4 maa optræde som Hydrat, hvilket iøvrigt ogsaa blev eftervist ved nogle elektrometriske Maalinger.

I de anvendte Elementer (1)—(4) (S. 5) maa de elektromotorisk virksomme Processer altsaa kunne skrives paa følgende Maade:

$$H + KHT + HgCl \rightarrow H_2T + KCl + Hg \quad (1)$$
$$H + NaHT.H_2O + HgCl \rightarrow H_2T + NaCl + H_2O + Hg \quad (2)$$
$$H + KHT + HgBr \rightarrow H_2T + KBr + Hg \quad (3)$$
$$H + NaHT.H_2O + HgBr + H_2O \rightarrow H_2T + NaBr.2H_2O + Hg \quad (4)$$

Hvis Strømmen i (1) og (4) gaar i modsat Retning af den her angivne, vil den samlede, i de 4 Elementer forløbende Reaktion blive (2) + (3)— (1) — (4) eller:

$$KCl + NaBr.2H_2O \rightarrow NaCl + KBr + H_2O_{(2)} + H_2O_{(4)}, \quad (5)$$

hvor ved Index (2) og (4) er angivet, at Vandmolekylet dannes i Opløsningerne (2) og (4). Kaldes de elektromotoriske Kræfter, regnet med negativ Brintelektrode for Elementerne (1), (2), (3) og (4) henh. : π_1, π_2, π_3 og π_4, vil Affiniteten af Processen (5) være bestemt ved:

$$\pi = \pi_2 + \pi_3 - \pi_1 - \pi_4.$$

Ved Opbygning af Elementerne anvendtes som Brintelektrode platineret Platinblik, som nedsænkedes halvt i de ved 20° mættede Opløsninger, og hvorover lededes Brint. Ved Kviksølvelektroden var Depolarisatoren blandet med de faste Stoffer. Da de stærke Halogenidopløsninger virker noget dekomponerende paa Merkuroforbindelserne, hvorved smaa Mængder Merkurisalt opløses, var de to Elektroder i Elementet til Hindring af Diffusion af dette Merkurisalt adskilte ved et langt Kapillarrør. Maalingerne udførtes ved 20°.0.

Til Trods for Opløsningernes store Koncentration og Viskositet viste Enkeltelementer af samme Type gennemgaaende god Overensstemmelse, saa at Fejlen paa Middelværdien næppe overstiger 1 Millivolt. De fundne Middelværdier er følgende:

Tabel 3. Elektromotorisk Kraft af Vinsyreelementer ved $t = 20°.0$.

$$\pi_1 = +0.1174 \text{ Volt}$$
$$\pi_2 = +0.1991 \quad —$$
$$\pi_3 = -0.0276 \quad —$$
$$\pi_4 = +0.0010 \quad —$$

Fortegnet + betegner, at Strømretningen i Elementet er fra Brint til Kviksølv, Fortegnet —, at den gaar i modsat Retning. Reaktionerne (1), (2) og (4) (S. 8) forløber altsaa frivillig i den ved Reaktionstegnet angivne Retning, ɔ: Brinten reducerer Merkurosaltet under Dannelse af Halogenbrinte, der omsætter sig videre. I Element (3) finder derimod den modsatte Proces Sted. Kviksølvet vil her angribes af den sure Vædske under Brintudvikling og Dannelse af Merkurobromid. Paa Grund af den høje Overspænding, hvormed Brint udvikles ved en Kviksølvoverflade, er Hastigheden af denne Proces imidlertid praktisk fuldkommen forsvindende, saa at Elementet fremstiller et praktisk fuldkommen stabilt System.

Indsættes de fundne Værdier i Ligningen:

$$\pi = \pi_2 + \pi_3 - \pi_1 - \pi_4,$$

faas:

$$\pi = 0.0531 \text{ Volt}$$

som et Maal for Affiniteten af Reaktionen (5). Omregnet til Kalorier — ved Multiplikation med Faktoren 23040 — giver denne elektromotoriske Kraft for Affiniteten af samme Reaktion:

$$A_5 = 1223 \text{ kal.}$$

Reaktionen (5) kan deles i følgende to:

$$KCl + NaBr \rightarrow KBr + NaCl$$

og

$$NaBr.2H_2O \rightarrow NaBr + H_2O_{(2)} + H_2O_{(4)}. \qquad (6)$$

med Affiniteterne henholdsvis A (den søgte Affinitet) og A_6. Man har altsaa:

$$A_5 = A + A_6.$$

A_6 er det Arbejde, som kan vindes derved, at H_2O overføres fra Ligevægtstrykket Natriumbromidhydrat-Natriumbromid til Opløsning (2) + det Arbejde, som vindes ved, at H_2O overføres fra samme Tryk til Opløsning (4). Altsaa er:

$$A_6 = RT \ln \frac{p^2_{NaBr}}{p_2 \cdot p_4},$$

og:

$$A = 1223 - RT \ln \frac{p^2_{NaBr}}{p_2 \cdot p_4}.$$

Indsættes heri p-Værdierne fra Tabel 2, samt $R = 1.985$ og $T = 293$, faas:

$$A_{20°} = 1620 \text{ kal.}$$

som den for den krystallinske Omdannelse:

$$KCl + NaBr \rightarrow KBr + NaCl$$

gældende Affinitetsværdi. I et tidligere Arbejde[1] er for den samme Reaktion ved 100° funden $A = 1690$ eller, omregnet til 20°: $A = 1670$, en Overensstemmelse, som er bemærkelsesværdig i Betragtning af de ganske forskelligartede Principer, hvorefter Maalingerne er udførte.

III. Ligevægten: Benzidin-Benzidinsulfat-Opløsningsmiddel.

Som nævnt i Indledningen, kan Omsætningen:

$$2KCl + Na_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2NaCl$$

[1] Zeitschr. f. physikalische Chemie 80, 206 (1912).

bestemmes ved Maaling af Klorbrintepotentialet i Systemerne $KCl + K_2SO_4 + H_2SO_4$ og $NaCl + Na_2SO_4 + H_2SO_4$, naar Svovlsyrepotentialet i de to Systemer er det samme. Et saadant konstant Potential søgtes opnaaet ved Tilsætning af en Blanding af Benzidin og Benzidinsulfat eller af sidstnævnte Stof alene, idet der herved maatte antages at ville foregaa en Fraspaltning af Svovlsyre efter Skemaet:

$$C_{12}H_8(NH_2)_2.H_2SO_4 \rightarrow C_{12}H_8(NH_2)_2 + H_2SO_4,$$

indtil Vædsken havde antaget et af det øvrige System uafhængigt Svovlsyrepotential.

De indledende Undersøgelser viste imidlertid straks, at Benzidinsulfatets Sønderdeling af Vand eller vandige Opløsninger ikke behøver at svare til det ovenstaaende Reaktionsskema, idet nemlig — som det fremgik af elektrometriske Maalinger — en Tilsætning af fast Benzidin til en Opløsning, som var bragt i Ligevægt med Benzidinsulfat, frembragte en stor Formindskelse i Svovlsyrens Potential. Dette kunde kun forklares ved Antagelsen af andre, mere basiske Benzidinsulfaters Eksistens, og en nærmere Undersøgelse af de paagældende Ligevægtsforhold var derfor nødvendig.

Efter Faseloven vil der til Ligevægten imellem to faste Bundstoffer, af hvilke det ene omdannes til det andet ved Svovlsyrefraspaltning, svare et ganske bestemt Svovlsyrepotential, ligesom der svarer et bestemt Vanddamptryk til Ligevægten imellem to faste Hydrater. Det Antal Ligevægte, der optræder i det her omhandlede System, er altsaa identisk med det Antal Svovlsyrepotentialer af konstant Størrelse, som kan frembringes ved Sammenblanding af Benzidin med Benzidinsulfat i vekslende Blandingsforhold.

En Bestemmelse heraf foretoges paa to Maader. Dels ved Maaling af Svovlsyrepotentialet elektrometrisk, dels ved Maaling af Svovlsyrekoncentrationen. Da den Svovlsyrekoncentration, som faas, naar Benzidinsulfat bringes i Berøring med

rent Vand, imidlertid er meget ringe, er det nødvendigt ved sidstnævnte Methode at anvende et andet Opløsningsmiddel end rent Vand, f. Eks. en Natriumacetatopløsning. Man faar da i Stedet for en ringe Svovlsyrekoncentration en betydelig Eddikesyrekoncentration, som let kan bestemmes titrimetrisk. Ogsaa ved de elektrometriske Maalinger er en saadan Natriumacetattilsætning gavnlig.

De første Forsøg, der udførtes til Bestemmelse af de paagældende Ligevægte bestod i Rotation af Blandingen af Benzidin — hvis Formel i det følgende bliver betegnet som B — og Benzidinsulfat med en 0.2 n Kaliumsulfatopløsning ved $t = 20°$. Rotationstiden var ca. 4 Døgn. Der anvendtes ved hvert Forsøg 25 cm³ K_2SO_4-Opløsning samt følgende Mængder af de to faste Stoffer:

Tabel 4.

Nr.	B	$B.H_2SO_4$	B (M.B.)	$B.H_2SO_4$ (M.B.)	π	$\pi_{Mid.}$
1	0.0325	0.5856	0.10	0.90	0.988	0.992
2	0.1020	0.3990	0.29	0.71	0.994	
3	0.1545	0.3354	0.44	0.56	1.024	1.024
4	0.1866	0.2872	0.50	0.50	1.026	
5	0.2570	0.1670	0.71	0.29	1.024	
6	0.3315	0.0530	0.90	0.10	1.020	

I 2. og 3. Kolonne staar de anvendte Mængder i Gram. I 3. og 4. Kolonne Molekylbrøken (MB) af B og $B.H_2SO_4$. Af de 6 Opløsninger byggedes derpaa Elementer efter Skemaet:

$$H|\text{Opløsning}\ Hg_2SO_4|Hg,$$

altsaa Elementer, hvori Opløsningens Svovlsyrepotential blev maalt. De ved 20° fundne Værdier for den elektromotoriske Kraft i Volt er opførte i Tabel 4 under π. Disse Værdier falder aabenbart i to Grupper, idet de to første samler sig om Middelværdien $\pi = 0.992$, de fire sidste om Middelværdien $\pi = 1.024$.

At Tallene er ret varierende, skyldes den meget ringe Svovlsyrekoncentration.

Da der i Forsøg Nr. 1 maa antages at være Overskud af $B.H_2SO_4$, saaledes at dette Stof findes som fast Bundstof, maa det samme være Tilfældet i Forsøg Nr. 2, da Svovlsyrepotentialet er det samme. Den Forbindelse, hvormed $B.H_2SO_4$ i disse to Opløsninger er i Ligevægt, kan derfor højst indeholde 0.71 Mol $B.H_2SO_4$ paa 0.29 Mol B, altsaa højst have et Svovlsyreindhold, der svarer til Formlen $B(H_2SO_4)_{0.71}$.

Paa samme Maade kan man, da B maa være i Overskud ved Forsøg 6, slutte, at B er til Stede som Bundstof i alle Forsøgene 3—6, og at det her — paa Grund af Svovlsyrepotentialets Konstans — er i Ligevægt med samme Benzidinsulfat. Denne Forbindelse kan da, efter Forsøg 3, højst indeholde Benzidin svarende til 0.44 B paa 0.56 $B.H_2SO_4$ eller svarende til Formlen $B(H_2SO_4)_{0.56}$.

Hvis det er samme Forbindelse, der er i Ligevægt med B og $B.H_2SO_4$, maa dennes Sammensætning altsaa ligge imellem $B(H_2SO_4)_{0.71}$ og $B(H_2SO_4)_{0.56}$ hvilket, naar Forholdet imellem Bestanddelene i Stoffet skal være nogenlunde simpelt, giver Sammensætningen $B_3(H_2SO_4)_2$. Ved disse Forsøg er det altsaa gjort sandsynligt, at en saadan Forbindelse optræder, og at de to til de fundne Potentialer svarende Ligevægte er:

(»sur« Ligevægt) $3B.H_2SO_4 \rightleftarrows B_3(H_2SO_4)_2 + H_2SO_4$ ($\pi_1 = 0.992$)

(»basisk« Ligevægt) $B_3(H_2SO_4)_2 \rightleftarrows 3B + 2H_2SO_4$ ($\pi_2 = 1.024$)

Differensen $\pi_2 - \pi_1 = 0.032$ er altsaa efter disse Maalinger Forskellen i Svovlsyrens Potential i de to Ligevægtssystemer.

Til nøjere Prøvelse af dette Resultat ved Hjælp af Analyse af Opløsningernes Syreindhold foretoges nu først nogle Forsøg til Bestemmelse af de Eddikesyrekoncentrationer, som man kan vente at faa frembragt i forskellige Natriumacetatopløsninger, derved at disse bringes i Ligevægt med Blandinger af Benzidin og Benzidinsulfat.

I den første af disse Forsøgsrækker roteredes 15 cm³ Natriumacetatopløsning med 1 gr Benzidin + 0.5 gr Benzidinsulfat. Følgende Resultater fandtes:

Tabel 5.

n	c
0 5	0.039
1.0	0.082
2.0	0.127
4.0	0.176

n angiver Acetatopløsningens Normalitet og c Normaliteten af den dannede Eddikesyre. Forholdet mellem Bundstofferne er valgt saaledes, at den »basiske« Ligevægt forventedes indstillet. I 2. Forsøgsrække blev ligeledes anvendt 15 cm³ Opløsning, men der tilsattes kun Benzidinsulfat i den Hensigt derved at faa etableret den »sure« Ligevægt. Resultaterne var følgende:

Tabel 6.

g	n	c
2.0	1.0	0.219
2.0	2.0	0.273
2.8	4.0	0.433

g er Antallet af Gram Benzidinsulfat, n og c har samme Betydning som ovenfor. Vi ser, at der her ved samme Acetatkoncentration opnaas en betydelig større Eddikesyrekoncentration end i forrige Tilfælde, og Forholdene mellem Koncentrationerne:

$$\frac{219}{82} = 2.7, \quad \frac{273}{127} = 2.2, \quad \frac{433}{176} = 2.5,$$

svarer ganske godt til, hvad man skulde vente sig af den elektrometrisk fundne Potentialforskel 0.032 Volt.

Af de benyttede Acetatopløsninger anvendtes den 0.5 normale Opløsning til Prøvelse af den elektrometrisk bestemte Sammensætning af det basiske Sulfat, idet 15 cm³ af Opløs-

ningen roteredes med forskellige Mængder Benzidinsulfat, og den frigjorte Syre titreredes. Herved fandtes følgende Tal:

Tabel 7.

Nr.	g	c	Bundstoffer
1	2.00	0.118	$B.H_2SO_4 + B_3(H_2SO_4)_2$
2	0.983	0.122	$B.H_2SO_4 + B_3(H_2SO_4)_2$
3	0.697	0.111	$B_3(H_2SO_4)_2$
4	0.501	0.080	$B_3(H_2SO_4)_2$
5	0.405	0.063	$B_3(H_2SO_4)_2$
6	0.308	0.048	$B_3(H_2SO_4)_2$
7	0.1965	0.040	$B_3(H_2SO_4)_2 + B$
8	0.1018	0.040	$B_3(H_2SO_4)_2 + B$

g er Antallet af Gram Benzidinsulfat ved Forsøget, c den opnaaede Syrekoncentration.

I Forsøgene 3—6 er den i Opløsningen værende Syremængde meget nøje $= {}^1/_3$ af den Syremængde, som den anvendte Benzidinsulfatmængde indeholder, saaledes som det fremgaar af nedenstaaende Sammenstilling, hvori 1. Kolonne indeholder de ovenfor angivne ved Forsøget fundne Koncentrationer og 2. Kolonne de Koncentrationer, som Opløsningen vilde antage, naar alt Benzidinsulfatet afgav ${}^1/_3$ af sin Svovlsyre.

Tabel 8.

Forsøg	Theori
0.111	0.110
0.080	0.079
0.063	0.064
0.048	0.049

Der kan herefter ikke være nogen Tvivl om, at det dannede Mellemprodukt har Sammensætningen $B_3(H_2SO_4)_2$. Ved Forsøgene Nr. 1 og 2 i Tabel 7 er da dette Stof i Ligevægt med $B.H_2SO_4$ ved den konstante Syrekoncentration 0.120, medens det i Forsøgene Nr. 7 og 8 er i Ligevægt med Benzidin ved den konstante Syrekoncentration 0.040.

Til yderligere og nojagtigere Bestemmelse af Svovlsyrepotentialet i de to Ligevægte opbyggedes Elementer af samme Type som de ovenfor omtalte, altsaa efter Skemaet:

$$H \mid \text{Opløsning } Hg_2SO_4 \mid Hg,$$

idet der som Opløsning anvendtes de ved Forsøg Nr. 2 og Nr. 8 i Tabel 7 anførte Opløsninger svarende til henholdsvis »sur« og »basisk« Ligevægt. Tillige anvendtes som Opløsning 0.25 n Natriumacetat, hvori de samme to Ligevægte var etableret. Resultatet var følgende:

Tabel 9.

	n	Bundstoffer	c	π	π_{Middel}	Diff.
»sur«	0.25	$B.H_2SO_4 +$	0.123	0.9540	0.9543	0.0357
Ligevægt	0.50	$B_3(H_2SO_4)_2$	0.0673	0.9545		
»basisk«	0.50	$B_3(H_2SO_4)_2$	0.0402	0.9894	0.9900	
Ligevægt	0.25	$+ B$	0.0220	0.9906		

De fundne elektromotoriske Kræfter ses at være uafhængige af Natriumacetatopløsningens Koncentration, hvilket er i Overensstemmelse med Theorien og er en Garanti for Tallenes Rigtighed. Derimod stemmer de ikke med de i Tabel 4 anførte Værdier, som maa anses for usikre paa Grund af den ringe og utilstrækkelig definerede Syrekoncentration. Differensen 0.032 mellem Værdierne i Tabel 4 stemmer dog ganske godt med Differensen 0.0357 mellem Værdierne i Tabel 9.

De indledende Forsøg afsluttedes med en Undersøgelse af Benzidinets og dets Sulfaters Forhold overfor de Salte, med hvilke disse Forbindelser bringes i Berøring ved den endelige Affinitetsmaaling. Det viste sig herved, at de paagældende Forbindelser er i stabil Ligevægt med hinanden under de ved Maalingerne herskende Betingelser, at m. a. O. Forholdene her ikke kompliceres ved Dannelsen af nye Dobbeltsalte e. l.

IV. Maaling af Processen $KCl + \frac{1}{2}Na_2SO_4 = \frac{1}{2}K_2SO_4 + NaCl$ ved Hjælp af Benzidinsulfatelementer.

Det drejer sig, som nævnt i det foregaaende, ved denne Undersøgelse om Maaling af Klorbrintepotentialet i de to Systemer:

$$NaCl + Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

og

$$KCl + K_2SO_4 + H_2SO_4,$$

idet Svovlsyrepotentialet er fastlagt paa den i forrige Afsnit angivne Maade. Der er folgelig Tale om Anvendelsen af to Svovlsyrepotentialer, nemlig svarende til »sur« og »basisk« Ligevægt. For Natriumsystemets Vedkommende vilde efter de ovenfor meddelte Ligevægtsbestemmelser de to anvendelige Kombinationer blive sammensat saaledes:

$$H|B.H_2SO_4, B_3(H_2SO_4)_2, Na_2SO_4, NaCl, HgCl|Hg \quad (I)$$

og

$$H|B_3(H_2SO_4)_2, B, Na_2SO_4, NaCl, HgCl|Hg \quad (II)$$

og for Kaliumsystemet ganske analogt. Som Opløsningsmiddel anvendtes dog paa Grund af de i forrige Afsnit meddelte Erfaringer ikke rent Vand men en Natrium-, henholdsvis Kaliumacetatopløsning af Konc. 0.25 n.

Til Fremstilling af Elementtypen (I) anvendtes en Blanding af 75 cm³ Natriumacetatopløsning + 30 gr NaCl + 18 gr. Na_2SO_4 med forskellige Mængder Benzidinsulfat. Disse Mængder tilligemed Syrekoncentrationen i Ligevægten og den elektromotoriske Kraft ved Forsøgstemperaturen t = 20°,0 er anført nedenfor:

Tabel 10.

$B.H_2SO_4$	c	π	π_{Middel}
2	0.085	0.505	
4	0.122	0.4863	
6	0.123	0.4862	0.4863
8	0.123	0.4863	

I det første Element er, som baade c- og π-Værdierne udviser, al $B.H_2SO_4$ omdannet til $B_3(H_2SO_4)_2$ og Ligevægt ikke indtraadt. I de tre næste Elementer derimod er saavel Syrekoncentrationen som den elektromotoriske Kraft konstant; her er altsaa indtraadt den »sure« Ligevægt.

Den analoge Kaliumelementtype fremstilledes ved Hjælp af Blandingen: 75 cm³ Kaliumacetatopløsning + 31 gr. KCl + 9 gr. K_2SO_4 med vekslende Mængder Benzidinsulfat. Tabel 11 indeholder Resultaterne:

Tabel 11.

$B.H_2SO_4$	c	π	π_{Middel}
4	0.168	0.484	
6	0.176	0.4766	0.4767
8	0.176	0.4768	

Ogsaa her er i første Element al Benzidinsulfat sønderdelt, medens der i de to sidste har indstillet sig den »sure« Ligevægt.

Kaldes Middeltallet for den elektromotoriske Kraft i Tabel 10 og Tabel 11 henholdsvis π_{Na} og π_K, haves nu:

$$\pi_I = \pi_{Na} - \pi_K = 0.0096 \text{ Volt},$$

og ved dette Tal, der angiver Forskellen i Klorbrintepotential i de to Systemer, er saaledes den søgte Omsætningsaffinitet maalt.

Der udførtes derefter Forsøg til Bestemmelse af den elektromotoriske Kraft af Element II efter Indstilling af den basiske Ligevægt. Medens de indledende Forsøg ved Nærværelse af Acetat havde givet en sikker Indstilling af Ligevægten $B - B_3(H_2SO_4)_2$, viste der sig imidlertid her i Opløsningerne, der tillige var mættede med Alkalisulfat og -klorid, bestemte Antydninger af Tilstedeværelsen af en mere basisk Ligevægt, hvilket simplest kunde forklares ved Dannelsen af Forbindelsen $B_2.H_2SO_4$. Da den paagældende Ligevægt —

overfor hvilken den tidligere iagttagne Ligevægt $B_3(H_2SO_4)_2$ — B muligvis vil vise sig at være instabil — indstillede sig meget langsomt, mødte en nærmere Undersøgelse heraf visse Vanskeligheder.

Vi har derfor nøjedes med ved 12 Døgns Rotation at tilvejebringe den nye Ligevægt i Acetatopløsninger, der var mættet med Alkaliklorid og -sulfat, og at anvende disse Opløsninger i Elementer af samme Type som ovenfor. Der anvendtes ved disse Forsøg 90 cm^3 af Opløsningen og 2.5 gr $B.H_2SO_4$ og 2.2 gr B, hvorved Stofmængden er tilstrækkelig til Opnaaelsen baade af Ligevægten $B_3(H_2SO_4)_2$ — B og $B_2.H_2SO_4$ — B. I Tilfælde af at sidstnævnte Ligevægt optræder, er det maalte Element for Natriumsystemets Vedkommende altsaa sammensat:

$$H \mid B_2.H_2SO_4,\ B,\ Na_2SO_4,\ NaCl,\ HgCl \mid Hg \qquad (III)$$

og analogt for Kaliumsystemet. Resultaterne er anført i Tabel 12:

Tabel 12.

	c	π
Natriumsystem	0.0064	0.6106
Kaliumsystem	0.024	0.6017

Differensen, der i Følge Theorien er ganske uafhængig af Arten af den indtraadte Ligevægt, er

$$\pi_{III} = \pi_{Na} - \pi_K = 0.0089 \text{ Volt}$$

og stemmer godt med den ved Elementerne af Type I fundne Værdi: $\pi_I = 0.0096$. Middelværdien af de to Maalinger:

$$\pi = 0.0093 \text{ Volt},$$

er et Maal for den søgte Omsætningsaffinitet. Udtrykkes Affiniteten i Kalorier faas:

$$A_{20°} = 23040 \times 0.0093 = 210 \text{ kal.},$$

gældende for Omsætningen:

$$\tfrac{1}{2}Na_2SO_4 + KCl \rightarrow \tfrac{1}{2}K_2SO_4 + NaCl.$$

Denne Værdi stemmer godt med den tidligere[1] fundne Værdi:

$$A_{100°} = 340 \text{ kal.},$$

bestemt ved tensimetriske Maalinger, medens den elektrometriske Methode[2] ved denne Omsætning aabenbart har givet en for stor Værdi.

Samtidig med at tilvejebringe denne Overensstemmelse har de ovenstaaende Resultater godtgjort Anvendeligheden af Benzidinsulfatet som Middel til Fastlæggelsen af et Svovlsyrepotential.

V. Oversigt over Resultaterne.

1. Der er udviklet en Methode til Maaling af Affiniteten ved Omsætning imellem reciproke Saltpar.

2. Ligevægten i Systemer, opbyggede af Vinsyre, Vinsten og Kaliumklorid eller Kaliumbromid og Vand samt i de analoge Natriumsystemer er bestemt.

3. De elektromotoriske Kræfter i Elementer, indeholdende disse Ligevægtsopløsninger med Brint- og depolariserede Kviksølvelektroder er maalt, og af disse Bestemmelser er Omsætningsaffiniteten for Processen: $KCl + NaBr \rightarrow KBr + NaCl$ beregnet.

4. Ligevægten imellem Benzidinsulfat og dets Sønderdelingsprodukter i Berøring med forskellige Opløsninger er undersøgt. Foruden den kendte Forbindelse [Benzidin]

[1] Zeitschr. f. physikalische Chemie 82, 621 (1913).
[2] Ibidem 80, 206 (1912).

H_2SO_4 eksisterer Forbindelsen $[Benzidin]_3[H_2SO_4]_2$ og en mere basisk Forbindelse, muligvis $[Benzidin]_2 . H_2SO_4$.

5. Ved Hjælp af Elementer, hvori Svovlsyrepotentialet var fastlagt ved Tilstedeværelsen af Benzidin og Benzidinsulfater, maaltes Omsætningsaffiniteten ved Processen: $KCl + \frac{1}{2}Na_2SO_4 \rightarrow NaCl + \frac{1}{2}K_2SO_4$.

Den polytekniske Læreanstalts fysisk-kemiske Laboratorium.
September 1917.

Meddelt paa Mødet d. 23. April 1915.
Færdig fra Trykkeriet d. 3. November 1917.

BIBLIOGRAFISK OVERSIGT

OVER

J. N. BRØNSTED'S AFFINITETSSTUDIER I—X.

1. Om Ændringen i fri Energi ved kemiske Processer. Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. [7] II, 3. 1904. (Studien zur chemischen Affinität I. Zeitschr. f. physik. Chemie, 55, 371 (1906)).
2. Affinitetsstudier II. Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. [7] II, 6. 1906. (Studien zur chemischen Affinität II. Zeitschr. f. physik. Chemie, 56, 645 (1906)).
3. Affinitetsstudier III. Blandingsaffiniteten i binære Systemer. København 1908 (V. Priors Forlag). (Zeitschr. f. physik. Chemie, 64, 641 (1908) & 68, 693 (1910)).
4. Ammoniumblykloridets Dannelsesaffinitet. Oversigt over d. Kgl. Danske Vid. Selsk. Forh. 1910, p. 451—79. (Studien zur chem. Affinität IV. Zeitschr. f. physik. Chemie, 77, 129 (1911)).
5. Studien zur chemischen Affinität V. Die Bildung des Kaliumbleisulfats. Zeitschr. f. physik. Chemie, 77, 315 (1911).
6. Studien zur chemischen Affinität VI. Die Bildungsaffinität des Naphtalinpikrats. Zeitschr. f. physik. Chemie, 78, 284 (1911).
7. Studien zur chemischen Affinität VII. Doppelsalzbildung und doppelte Umsetzung. Zeitschr. f. physik. Chemie, 80, 206 (1912).
8. Studien zur chemischen Affinität VIII. Kristallinische Umwandlungen der Alkalisalze. Zeitschr. f. physik. Chemie, 82, 621 (1913).
9. Studien zur chemischen Affinität IX. Die allotrope Zinnumvandlung. Zeitschr. f. physik. Chemie, 88, 479 (1914).
10. Undersøgelser over racemiske Omdannelsers Affinitet, Affinitetsstudier X. Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. [7] XII, 6. 1915.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **I**, 4.

SUR LA MULTIPLICATION DE SÉRIES ABSOLUMENT CONVERGENTES

PAR DES SÉRIES SOMMABLES PAR LA MÉTHODE DE CESÀRO

PAR

A. F. ANDERSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1918

§ 1.

Conformément à la définition généralement reçue, nous appellerons dans ce mémoire la série $\sum_0^\infty u_n$ sommable au sens de Cesaro de l'ordre r, ou, plus brièvement, sommable (C, r), avec la valeur de sommabilité u, si

$$\lim_{n\to\infty} \frac{S_n^{(r)}}{A_n^{(r)}} =$$

$$\lim_{n\to\infty} \frac{u_n A_0^{(r)} + u_{n-1} A_1^{(r)} + \ldots + u_{n-\nu} A_\nu^{(r)} + \ldots + u_1 A_{n-1}^{(r)} + u_0 A_n^{(r)}}{A_n^{(r)}} = u \tag{1}$$

où, pour abréger, nous avons posé

$$\binom{\nu + r}{\nu} = \frac{(\nu + r)(\nu + r - 1)\ldots(r+1)}{\nu!} = A_\nu^{(r)}.$$

Cette définition est équivalente à celle adoptée par Cesaro lui-même[1] pour les valeurs entières positives du nombre ordinal r. Cesaro considérait uniquement celles-ci: cependant, en formulant la définition de la sorte — comme l'a fait déjà S. Chapman[2] —, la notion de sommabilité (C, r) devient valable pour toute valeur réelle de r, toutefois à l'exception des nombres entiers négatifs, puisque, pour r entier négatif, $A_n^{(r)}$ sera constamment, à partir d'un certain n, égal à zéro. On voit que les notions de sommabilité $(C, 0)$ et de convergence sont identiques.

[1] Bulletin des Sciences Mathématiques (2), Tome 14 (1890), page 114.

[2] Proceedings of the London Mathematical Society (2), Vol. 9 (1911), page 369.

Avant d'entrer en matière, nous allons établir quelques-unes des formules les plus simples et les plus usitées concernant la méthode de sommabilité employée.

La formule du binome donne pour $|x|<1$

$$(1-x)^{-(r+1)} = \sum_0^\infty {}_n (-1)^n \binom{-r-1}{n} x^n.$$

Comme cependant

$$\binom{-r-1}{n} = (-1)^n A_n^{(r)}$$

cette équation peut aussi s'écrire

$$(2) \qquad (1-x)^{-(r+1)} = \sum_0^\infty {}_n A_n^{(r)} x^n \qquad (|x|<1)$$

d'où, en remplaçant x par $-x$:

$$(3) \qquad (1+x)^{-(r+1)} = \sum_0^\infty {}_n (-1)^n A_n^{(r)} x^n. \qquad (|x|<1)$$

De (2) on déduit en outre, en vertu de (1):

$$(4) \qquad (1-x)^{-(r+1)} \sum_0^\infty {}_n u_n x^n = \sum_0^\infty {}_n S_n^{(r)} x^n. \qquad (|x|<1)$$

Enfin, (2) donnera pour des valeurs arbitrairement choisies de r et de s (en ne considérant toutefois ici que les valeurs réelles qui ne sont pas entières négatives):

$$\left(\sum_0^\infty {}_n A_n^{(r)} x^n\right) \cdot \left(\sum_0^\infty {}_n A_n^{(s)} x^n\right) = (1-x)^{-(r+1)} \cdot (1-x)^{-(s+1)}$$

$$= (1-x)^{-(r+s+2)} = \sum_0^\infty {}_n A_n^{(r+s+1)} x^n \qquad (|x|<1)$$

d'où, en appliquant le théorème de multiplication de CAUCHY, la formule

$$(5) \quad A_0^{(r)} A_n^{(s)} + A_1^{(r)} A_{n-1}^{(s)} + \ldots + A_{n-1}^{(r)} A_1^{(s)} + A_n^{(r)} A_0^{(s)} = A_n^{(r+s+1)},$$

qui dans le cas particulier de $s = 0$, se réduit à

$$(6) \qquad A_0^{(r)} + A_1^{(r)} + A_2^{(r)} + \ldots + A_{n-1}^{(r)} + A_n^{(r)} = A_n^{(r+1)}.$$

Rappelons, de plus, la formule

$$(7) \qquad A_n^{(r)} = p_{n,r} \frac{n^r}{\Gamma(1+r)},$$

où $p_{n,r} \to 1$ quand $n \to \infty$, r demeurant constant.

Il convient aussi de se rendre compte dès maintenant que la suite

$$A_0^{(r)} = 1, \quad A_1^{(r)}, \quad A_2^{(r)}, \ldots, A_n^{(r)}, \ldots$$

1° pour $r > -1$

est à éléments positifs, qui pour $r > 0$ vont toujours croissant (d'après (7), vers ∞), tandis que pour $-1 < r < 0$ ses éléments sont toujours décroissants (d'après (7) vers 0);

2° pour le nombre non entier $r = -s < -1$

elle présente des éléments qui pour l'indice $n < [s]$ sont à signes alternés, alors que pour tous $n \geq [s]$ ils sont de signe constant: $(-1)^{[s]}$. Ici, $[s]$ signifie le plus grand des nombres entiers positifs inférieurs à s.

Citons enfin deux énoncés de S. Chapman[1] que nous aurons lieu d'utiliser assez souvent dans la suite:

I. Si la série $\sum_0^\infty u_n$ est sommable (C, r), $r > -1$, elle sera aussi sommable (C, s) quand $s > r$, avec la même valeur de sommabilité.

II. Si la série $\sum_0^\infty u_n$ est sommable (C, r), $r > -1$, on aura

$$\lim_{n \to \infty} \frac{u_n}{n^r} = 0.$$

[1] Proceedings of the London Mathematical Society (2), Vol. 9 (1911), pages 377—379.

§ 2.

On sait que le produit de deux séries convergentes, formé suivant la règle de multiplication de CAUCHY, est loin d'être toujours une série convergente. Il en est tout autrement lorsqu'il s'agit de la multiplication de séries sommables. En effet, dans l'ouvrage précité. CESARO a démontré le théorème suivant, également bien connu:

III. Si les séries $\sum_0^\infty u_n$ et $\sum_0^\infty v_n$ sont sommables, respectivement (C, r) et (C, s) avec les valeurs de sommabilité u et v, la série produite suivant la règle de multiplication de CAUCHY[1]:

$$\sum_0^\infty w_n = \sum_0^\infty (v_n u_0 + v_{n-1} u_1 + \cdots + v_1 u_{n-1} + v_0 u_n)$$

sera sûrement sommable $(C, r+s+1)$ avec la valeur de sommabilité $u \cdot v$. Ici, r et s sont des entiers positifs ou bien égaux à zéro.

Le résultat formulé dans cet énoncé offre un intérêt considérable pour la théorie des séries, même au point de vue de l'évolution historique de la dite théorie. En fait, c'est en grande partie ce théorème qui provoqua l'établissement de la théorie de la sommabilité, corps de doctrine qui, une fois fondé, ne tarda pas à évoluer progressivement et a donné naissance à des résultats nombreux et importants[2]. En effet, le théorème cité semblait indiquer qu'on pourrait atteindre à une plus grande simplicité comme aussi à une harmonie plus parfaite de la théorie des séries, et que, d'autre part, celle-ci se trouverait susceptible d'être appliquée à d'autres domaines, si, au lieu de considérer et d'utiliser uniquement des séries convergentes — ainsi qu'on avait fait

[1] Dans la suite nous désignons cette série par »série produit».

[2] Parmi ces résultats, nous pouvons relever ici la part qui lui revient dans la théorie des séries de FOURIER et de DIRICHLET.

pendant la plus grande partie du dix-neuvième siècle —, on se décidait à se servir aussi des séries non convergentes.

Cependant, le théorème III ne donne qu'une limite supérieure de l'ordre de sommabilité de la série produit. Citons à titre d'exemple la série sommable du 1er ordre:

$$1-1+1-1+1-\ldots\ldots \tag{8}$$

dont le carré serait, en vertu de ce théorème, sommable $(C, 3)$, alors qu'il est facile de démontrer directement que le carré de cette série:

$$1-2+3-4+5\ldots\ldots \tag{9}$$

est sommable $(C, 2)$. —

Une fois qu'on eut commencé de considérer des valeurs soit non entières soit négatives (abstraction faite des valeurs entières négatives) du nombre ordinal, il devint possible de trouver à la limite supérieure de l'ordre de la série produit une valeur moindre que celle indiquée par le théorème III. Aussi, S. Chapman[1] put-il démontrer le théorème suivant:

IV. Si $\sum_0^\infty{}_n u_n$ et $\sum_0^\infty{}_n v_n$ sont sommables respectivement (C, r) et (C, s), où r et s sont des nombres réels arbitrairement choisis tels que $r > -1$ et $s > -1$, ayant les valeurs de sommabilité respectives de u et de v, la série produite suivant la règle de multiplication de Cauchy:

$$\sum_0^\infty{}_n w_n = \sum_0^\infty{}_n (v_n u_0 + v_{n-1} u_1 + \ldots + v_1 u_{n-1} + v_0 u_n)$$

sera sûrement sommable $(C, r+s+1)$ avec la valeur de sommabilité $u \cdot v$.

Le fait que le nombre $(r+s+1)$ qui figure dans le théorème IV est souvent plus petit que celui du théorème

[1] Proceedings of the London Mathematical Society (2), Vol. 9 (1911), page 378.

III. quand on fait application des deux théorèmes aux mêmes deux séries, est dû à la précision plus élevée avec laquelle on est à même de déterminer l'ordre de sommabilité en considérant aussi les valeurs non entières du nombre ordinal. C'est ainsi que, par exemple, on peut aisément démontrer (voir page 19) que la série (8) est sommable (C, ε), ε représentant — comme partout ailleurs où nous employons cette lettre — un nombre positif arbitrairement petit, et le théorème IV montre alors que la série (9) est sommable $(C, 1+2\varepsilon)$, de sorte que, en appliquant ce théorème, nous sommes parvenus à réduire de 3 à $(1+\delta)$ la limite supérieure de l'ordre de sommabilité appartenant à la série produit (9).[1]

Désignons en outre, toujours avec CHAPMAN, par indice de sommabilité, ou indice tout court, d'une série sommable le nombre g, qui forme la limite inférieure de ceux, k, ayant ceci de particulier que la série est sommable (C, r) pour tout r (non entier négatif) plus grand que k. Le théorème I fait voir que toute série sommable (C, r) pour une valeur de r supérieure à -1 est affectée d'un indice; par contre, rien ne garantit qu'il en soit de même d'une série qui ne serait reconnue sommable (C, r) que pour une valeur de r inférieure à -1. — Lorsque la série considérée est sommable (C, g), nous désignerons son indice comme «indice atteint», dans l'autre cas comme «indice non atteint».

Maintenant que nous nous sommes rendu compte combien le théorème de CHAPMAN se prête bien, mieux que le théorème III, à nous fournir des renseignements sur l'ordre de sommabilité de la série produit, il se pose naturellement cette question: le théorème IV donne-t-il réellement sur ce sujet des éclaircissements aussi précis qu'il est possible d'en obtenir? Ou, plus exactement: La série produit est-elle affectée de l'indice (atteint ou non atteint) $(r+s+1)$, si r

[1] δ étant positif et aussi petit que l'on voudra.

et s sont les indices respectifs (atteints ou non atteints) des deux séries facteurs?

Quelques exemples fourniront la réponse à cette question. Au préalable, il faut prouver le lemme suivant:

La série

$$\sum_0^\infty{}_n (-1)^n A_n^{(r)} \tag{10}$$

a l'indice non atteint r. Ici r est un nombre réel quelconque, avec cette restriction toutefois qu'il ne sera pas entier négatif.

La démonstration de la proposition sus-indiquée se divise en trois parties:

1° $r < 0$.

Si nous posons $r = -s$, s sera plus grand que 0, et nous aurons donc à prouver que

$$\sum_0^\infty{}_n (-1)^n A_n^{(-s)} \tag{11}$$

est sommable $(C, -s+\delta)$ pour toute valeur positive de δ (à condition toutefois que $-s+\delta$ ne soit pas entier négatif), et, d'autre part, que cette série n'est pas sommable $(C, -s)$.

Pour $s > 1$, (11) est absolument convergent en vertu de (7); puisque la suite

$$A_0^{(-s)},\ A_1^{(-s)},\ A_2^{(-s)},\ \ldots,\ A_n^{(-s)},\ \ldots$$

se compose, pour $0 < s < 1$, d'élements positifs et toujours décroissants vers 0, on verra que (11) est convergente pour toutes valeurs positives de s. L'application d'un théorème bien connu dû à Abel[1] montrera que la somme de la série [voir (3)] est

$$\lim_{x \to 1} (1+x)^{-(-s+1)} = 2^{s-1}.$$

[1] Crelles Journal, Bd. 1 (1826), pag. 314.

Nous posons maintenant

$$s_0 = A_0^{(-s)} \quad \text{et} \quad s_n = \sum_0^n (-1)^\nu A_\nu^{(-s)} \qquad (n \geq 1)$$

et

$$2^{s-1} - s_n = \varepsilon_n , \tag{12}$$

ce qui donnera pour toutes valeurs de n

$$\varepsilon_n = (-1)^n \left| (-A_{n+1}^{(-s)} - A_{n+2}^{(-s)}) + (-A_{n+3}^{(-s)} - A_{n+4}^{(-s)}) - (-A_{n+5}^{(-s)} + A_{n+6}^{(-s)}) + \ldots \right| .$$

Or, attendu que d'après (6)

$$A_{n+2}^{(-s)} - A_{n+1}^{(-s)} = A_{n+2}^{(-s-1)} ,$$

on aura, également pour $n \geq 0$:

$$\varepsilon_n | < |A_{n+2}^{(-s-1)}| + |A_{n+4}^{(-s-1)}| + |A_{n+6}^{(-s-1)}| + \ldots$$

Il s'ensuit alors de (7) que

$$|\varepsilon_n| \tag{13}$$

$$< K \left(\frac{1}{(n+2)^{s+1}} + \frac{1}{(n+4)^{s+1}} + \frac{1}{(n+6)^{s+1}} - \ldots \right)$$

$$< K \left(\frac{1}{(n+2)^{s+1}} + \frac{1}{(n+3)^{s+1}} + \frac{1}{(n+4)^{s+1}} + \frac{1}{(n+5)^{s+1}} + \frac{1}{(n+6)^{s+1}} + \ldots \right)$$

$$< K \int_{n+1}^{\infty} \frac{dx}{x^{s+1}} = \frac{K_1}{(n+1)^s} ,$$

où K est une constante positive et $K_1 = \frac{K}{s}$.

En employant la transformation bien connue proposée par ABEL et qui peut être formulée ainsi:

$$\sum_0^n a_\nu b_\nu = \sum_0^{n-1} s_\nu (b_\nu - b_{\nu+1}) + s_n b_n , \quad s_\nu = a_0 + a_1 + \ldots a_\nu , \tag{14}$$

on aura, en utilisant en même temps (6):

$$C_n^{(-s+\delta)} =$$

$$\frac{A_0^{(-s)} A_n^{(-s+\delta)} - A_1^{(-s)} A_{n-1}^{(-s+\delta)} + \ldots + (-1)^{n-1} A_{n-1}^{(-s)} A_1^{(-s+\delta)} + (-1)^n A_n^{(-s)} A_0^{(-s+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}}$$

$$= \frac{s_0 A_n^{(-s-1+\delta)} + s_1 A_{n-1}^{(-s-1+\delta)} + \ldots + s_{n-1} A_1^{(-s-1+\delta)} + s_n A_0^{(-s-1+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}}.$$

A l'aide de (12), on obtiendra ensuite

$$C_n^{(-s+\delta)} = 2^{s-1} \frac{A_n^{(-s-1+\delta)} + A_{n-1}^{(-s-1+\delta)} + \ldots + A_1^{(-s-1+\delta)} + A_0^{(-s-1+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}}$$

$$- \frac{\varepsilon_0 A_n^{(-s-1+\delta)} + \varepsilon_1 A_{n-1}^{(-s-1+\delta)} + \ldots + \varepsilon_{n-1} A_1^{(-s-1+\delta)} + \varepsilon_n A_0^{(-s-1+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}},$$

équation qui, si la fraction à soustraire est désignée par c_n, peut s'écrire en vertu de (6):

$$C_n^{(-s+\delta)} = 2^{s-1} - c_n.$$

De ce résultat il appert que la série considérée (11) est sommable $(C, -s+\delta)$ pour toute valeur positive de δ ayant la valeur de sommabilité 2^{s-1}, pourvu que nous puissions démontrer que

$$\lim_{n \to \infty} c_n = 0$$

pour ces valeurs de δ.

En vue de cette démonstration, nous décomposerons c_n en deux parties:

$$c_n = \sum_0^m{}_\nu \varepsilon_\nu \frac{A_{n-\nu}^{(-s-1+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} + \sum_{m+1}^n{}_\nu \varepsilon_\nu \frac{A_{n-\nu}^{(-s+1+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}};$$

ici $m = \left[\frac{n}{2}\right]$, où $\left[\frac{n}{2}\right]$ désigne, comme plus haut, le plus grand des nombres entiers inférieurs à $\frac{n}{2}$.

Nous arrivons ainsi à

$$|c_n| \leq A_n + B_n,$$

où

$$A_n = \sum_0^m{}_\nu |\varepsilon_\nu| \left| \frac{A_{n-\nu}^{(-s-1+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} \right| \quad \text{et} \quad B_n = \sum_{m+1}^n{}_\nu |\varepsilon_\nu| \left| \frac{A_{n-\nu}^{(-s-1+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} \right|.$$

Or, d'après (7), il existe une constante K_2 et un nombre positif N tels, que pour tous $n > N$ et tous $0 < \nu \leq m = \left[\frac{n}{2}\right]$ on aura:

$$(15)\quad \frac{A_{n-\nu}^{(-s-1+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} < K_2 \frac{(n-\nu)^{-s-1+\delta}}{n^{(-s+\delta)}} = K_2 \left(1-\frac{\nu}{n}\right)^{-s+\delta} \frac{1}{n-\nu}$$

$$< \begin{cases} \dfrac{K_2}{m} \cdot 2^{s-\delta}, & \text{si } -s+\delta < 0 \\ \dfrac{K_2}{m} \cdot 1 \quad , & \text{si } -s-\delta > 0. \end{cases}$$

En conséquence, au moins pour toute valeur assez grande de n, on aura:

$$\frac{A_{n-\nu}^{(-s-1+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} < \frac{K_2}{m} \cdot 2^d = \frac{K_3}{m}$$

pour $0 \leqq \nu \leqq m$ et pour tous $\delta > 0$, où d est un nombre supérieur à toute valeur de $s-\delta$, c'est-à-dire que $d \geqq s$.

Il s'ensuit que

$$A_n < \frac{K_1 \cdot K_3}{m} \sum_0^m \frac{1}{(\nu+1)^s} < \frac{K_1 \cdot K_3}{m} \left(1 + \int_1^m \frac{dx}{x^s}\right)$$

$$= \frac{K_1 \cdot K_3}{m} \left(1 + \frac{1}{s-1} - \frac{1}{s-1} \frac{1}{m^{s-1}}\right) = \frac{K_1 K_3}{s-1} \left(\frac{s}{m} - \frac{1}{m^s}\right),$$

d'où l'on verra immédiatement que $A_n \to 0$ quand $n \to \infty$, puisque en ce cas on a également $m \to \infty$.

Il est à remarquer que s n'est jamais égal à 1, attendu que d'après notre supposition $r = -s$ n'est jamais un nombre entier négatif et ne peut, par conséquent, être égal à -1.

Ensuite on trouve

$$B_n < K_1 \sum_{m+1}^n \frac{1}{(\nu+1)^s} \frac{A_{n-\nu}^{(-s-1+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} < \frac{K_1}{m^s} \sum_0^n \left| \frac{A_{n-\nu}^{(-s-1+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} \right|.$$

Quand $-s+\delta \geqq 0$, tous $A_{n-\nu}^{(-s-1+\delta)}$ $(0 \leqq \nu \leqq n)$ seront positifs ou nuls, de même que $A_n^{(-s+\delta)}$ est positif; de sorte que, en considérant (6), on aura:

$$\frac{\sum_{0}^{n} |A_{n-\nu}^{(-s-1+\delta)}|}{A_n^{(-s+\delta)}} = \frac{\sum_{0}^{n} A_{n-\nu}^{(-s-1+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} = \frac{A_n^{(-s+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} = 1,$$

d'où il s'ensuit immédiatement que $B_n \to 0$ quand $n \to \infty$.

Si $-s+\delta < 0$, la série

$$\sum_{0}^{\infty} A_n^{(-s-1+\delta)}$$

est absolument convergente en vertu de (7) et, par conséquent, il existe une constante positive K_1 telle que, pour toute valeur de n,

$$\sum_{0}^{n} |A_{n-\nu}^{(-s-1+\delta)}| - \sum_{0}^{n} A_{\nu}^{(-s-1+\delta)} < K_1$$

de sorte que

$$B_n < \frac{K_1 \cdot K_1}{n^s} \cdot \frac{1}{|A_n^{(-s+\delta)}|},$$

d'où, étant donné que $\delta > 0$, on conclut immédiatement que

$$\lim_{n \to \infty} B_n = 0.$$

Ayant ainsi démontré que la série (11) est sommable $(C, -s+\delta)$ pour toute valeur positive de δ, nous allons montrer qu'elle n'est pas sommable $(C, -s)$.

A cet effet, rappelons tout d'abord que, pour $|x| < 1$, on a [voir (3)]

$$\sum_{0}^{\infty} (-1)^n A_n^{(-s)} x^n = (1-x)^{s-1};$$

en multipliant cette équation par cette autre, également valable pour $|x| < 1$ [v. (2)]:

$$\sum_{0}^{\infty} A_n^{(-s)} x^n = (1-x)^{s-1},$$

on aura:

$$\sum_0^\infty (A_0^{(-s)}A^{(-s)} - A_1^{(-s)}A_{n-1}^{(-s)} + \ldots - (-1)^{n-1}A_{n-1}^{(-s)}A_1^{(-s)} + (-1)^n A_n^{(-s)}A_0^{(-s)})x^n$$

$$= (1-x^2)^{s-1} = \sum_0^\infty A_\nu^{(-s)}x^{2\nu},$$

d'où il résulte immédiatement que

$$A_0^{(-s)}A^{(-s)} - A_1^{(-s)}A_{n-1}^{(-s)} + \ldots + (-1)^{n-1}A_{n-1}^{(-s)}A_1^{(-s)} + (-1)^n A_n^{(-s)}A_0^{(-s)}$$

$$A_n^{(-s)}$$

$$= \begin{cases} \frac{A_n^{(-s)}}{2} \\ A_n^{(-s)} \end{cases} \text{ pour } n \text{ pair et } n = 0$$

$$0 \quad \text{pour } n \text{ impair},$$

de sorte que cette expression n'a point de valeur limite quand $n \to \infty$, ce qui revient à dire précisément que (11) n'est pas sommable $(C, -s)$.

2^0 $r = 0$.

Dans le cas de $r = 0$, la série considérée (10) est justement celle-ci :

$$1 - 1 - 1 - 1 + 1 \ldots ;$$

laquelle, comme on le sait, présente l'indice non atteint 0. D'ailleurs, ce résultat se trouve contenu dans un énoncé bien connu dont nous aurons à faire usage dans la suite et que pour ce motif nous reproduisons et prouvons un peu plus loin (page 17).

3^0 $r > 0$.

Si l'on pose $r = [r+1] - p$, p est positif et inférieur à 1, ou bien $p = 0$.

Nous considérons la série

$$\sum_0^\infty (-1)^n A_n^{(-p)}$$

qui, nous l'avons vu, a l'indice non atteint $(-p)$.

En multipliant cette série par la série $\sum_0^\infty (-1)^n$, nous obtiendrons [voir (6)] la série

(16) $$\sum_0^{\infty n} (-1)^n A_n^{(-p+1)}$$

qui, en vertu du théorème de multiplication de CHAPMAN, est sûrement sommable $(C, -p+1+\varepsilon)$. Or, par un procédé parfaitement analogue à celui qui nous a permis tout à l'heure de démontrer que la série (11) n'est pas sommable $(C, -s)$, nous pouvons prouver que la série (16) n'est pas sommable $(C, -p+1)$ (ce qui, d'ailleurs, résulte aussi de l'énoncé II de CHAPMAN, page 5); donc, elle a l'indice non atteint $(-p+1)$. Si maintenant on multiplie de nouveau par $\sum_0^{\infty n} (-1)^n$, on a la série produit

$$\sum_0^{\infty n} (-1)^n A_n^{(-p+2)},$$

qu'on trouvera également muni de l'indice non atteint $(-p+2)$. En employant ce procédé encore $[r+1]-2$ fois, on obtiendra le résultat cherché, à savoir, que la série $\sum_0^{\infty n} (-1)^n A_n^{(r)}$ a l'indice non atteint r. Le lemme proposé est donc prouvé d'une façon complète. —

Ayant maintenant à revenir sur la question posée plus haut, il convient de remarquer d'abord que, pour toute valeur réelle de r et de s[1], la formule (5) permet de déduire immédiatement l'égalité

$$\left(\sum_0^{\infty n} (-1)^n A_n^{(s)}\right) \cdot \left(\sum_0^{\infty n} (-1)^n A_n^{(r)}\right) = \sum_0^{\infty n} (-1)^n A_n^{(r+s+1)}.$$

Les deux séries facteurs présentent les indices non atteints respectifs s et r, la série produit ayant l'indice non atteint $(r+s+1)$. Pour $s > -1$ et $r > -1$, cet exemple montre que la règle de multiplication de CHAPMAN peut fournir parfois, touchant l'ordre de sommabilité de la série produit,

[1] En laissant de côté, toutefois, celles où un ou plusieurs des nombres r, s et $r+s+1$ sont des entiers négatifs.

les meilleurs renseignements possible, puisque, appliquée au cas qui nous occupe, elle nous permet de déterminer l'indice (non atteint) de la série produit.

Il faut remarquer cependant qu'il n'en est pas toujours ainsi, ce que nous mettrons en évidence plus loin à l'aide d'autres exemples. Ici, il convient d'ajouter que celui qui précède nous conduit encore à un résultat assez important. Le voici:

Il est impossible d'apporter au théorème de multiplication de Chapman une amélioration tendant à remplacer $(r+s+1)$ par une expression dépendante de r et de s et qui — ne fût-ce que pour quelques-unes seulement des valeurs que r et s sont susceptibles d'assumer — assigne à l'ordre de la série produit une limite supérieure moins élevée, — il est impossible, disons-nous, d'opérer cette amélioration sans que, du coup, le théorème cesse d'être applicable à la multiplication de deux séries sommables quelconques ayant des ordres supérieurs à -1. —

C'est Chapman qui a le premier fait observer[1] que le théorème IV ne donne pas toujours l'indice de la série produit, lorsqu'on fait la multiplication de séries convergentes (c'est-à-dire ayant l'indice de sommabilité < 0). Le même auteur a remarqué qu'on peut facilement former des exemples de ce fait en partant de cette particularité — qui semble peut-être peu probable au premier abord —, qu'il existe des séries absolument convergentes dont l'indice est plus grand que -1; il en existe même dont l'indice (bien entendu, l'indice atteint) égale 0.

Un exemple de ce dernier cas est fourni par la série $\sum_1^\infty u_n$, dont les termes se trouvent définis par les égalités

$$u_n = \frac{(-1)^p}{n^{\frac{1}{2}}}, \quad \text{quand } n = [e^p] \quad (p = 1, 2, 3, 4\ldots).$$

[1] Proc Lond. Math. Soc. (2), Vol. 9 (1911), page 398.

et

$$u_{[e^p]} = \frac{(-1)^{[e^p]-1}}{p^{1+\delta}}, \tag{17 a}$$

où $\delta > 0$.

Cet exemple se simplifie encore davantage, si l'on pose

$$u_n = 0, \quad \text{quand } n \neq [e^p] \quad (p = 1, 2, 3, 4 \ldots), \tag{17 b}$$

les termes munis de l'indice $[e^p]$ restant définis par (17 a). Comme le fait voir immédiatement le théorème II, ces séries ne sont pas sommables $(C, -\varepsilon)$. — Si l'on multiplie une de ces séries, soit par la série convergente $\sum_0^\infty (-1)^n A_n^{(-s)}$, où $0 < s < 1$ et qui a l'indice non atteint $-s$, le produit sera, en vertu du théorème de multiplication de CAUCHY, une série convergente, donc une série qui est sûrement sommable $(C, 0)$, alors que le théorème IV, appliqué à ce cas, dit seulement que la série produit est sommable $(C, -s+\varepsilon+1)$, $-s+1>0$.

A ce propos, il est à noter toutefois que le fait dont nous venons de parler peut se produire non seulement lors de la multiplication de séries convergentes, mais aussi lorsqu'il s'agit de séries d i v e r g e n t e s.

Nous allons le démontrer par un exemple bien simple.

La série

$$\frac{1}{2} + \cos\theta + \cos 2\theta + \cos 3\theta + \cdots \tag{18}$$

est sommable (C, ε) avec la valeur de sommabilité 0, pourvu que $\theta \neq 2p\pi$, où p est un nombre entier quelconque. Bien que ce soit là un fait bien connu, nous croyons devoir en rappeler la démonstration très simple, parce que cette série est à la base de l'exemple allégué. Nous allons donc montrer que

$$\frac{S_n^{(\varepsilon)}}{A_n^{(\varepsilon)}} = \frac{A_n^{(\varepsilon)} \cdot \frac{1}{2} + A_{n-1}^{(\varepsilon)} \cos\theta + A_{n-2}^{(\varepsilon)} \cos 2\theta + \cdots + A_0^{(\varepsilon)} \cos n\theta}{A_n^{(\varepsilon)}}$$

a la valeur limite 0 quand $n \to \infty$ $(\theta \neq 2p\pi)$.

En faisant application de l'identité élémentaire

$$\frac{1}{2} + \cos\theta + \cos 2\theta + \ldots + \cos n\theta = \frac{\sin(2n+1)\frac{\theta}{2}}{2\sin\frac{\theta}{2}}, \quad (\theta \neq 2p\pi)$$

et se rappelant que $A_0^{(\varepsilon)} = A_0^{(\varepsilon-1)} = 1$, on aura à l'aide de la transformation d'ABEL (14):

$$(19) \qquad \frac{S_n^{(\varepsilon)}}{A_n^{(\varepsilon)}} =$$

$$\frac{A_n^{(\varepsilon-1)}\sin\frac{\theta}{2} + A_{n-1}^{(\varepsilon-1)}\sin\frac{3\theta}{2} + \ldots + A_1^{(\varepsilon-1)}\sin(2n-1)\frac{\theta}{2} + A_0^{(\varepsilon-1)}\sin(2n+1)\frac{\theta}{2}}{2A_n^{(\varepsilon)}\sin\frac{\theta}{2}}$$

La suite $A_\nu^{(\varepsilon-1)}$ $(\nu = 0, 1, 2 \ldots)$ se compose d'éléments positifs toujours décroissant vers zéro[1]. Ensuite, en utilisant de nouveau la transformation sus-indiquée d'ABEL, on verra que le numérateur de (19) est numériquement inférieur à $A_0^{(\varepsilon-1)} = 1$ multiplié par la plus grande des quantités

$$\sigma_0, \ |\sigma_1|, \ |\sigma_2|, \ \ldots \ |\sigma_n|,$$

où nous avons posé

$$\sum_0^\nu \sin(2n+1)\frac{\theta}{2} = \sigma_\nu.$$

Or, comme cette série oscille entre des limites finies, il existe une constante K telle, que

$$\frac{S_n^{(\varepsilon)}}{A_n^{(\varepsilon)}} < \frac{K}{2A_n^{(\varepsilon)}\sin\frac{\theta}{2}}$$

pour toute valeur de n; et comme $\lim_{n\to\infty} A_n^{(\varepsilon)} = \infty$, si petit que soit ε, on aura donc

$$\lim_{n\to\infty} \frac{S_n^{(\varepsilon)}}{A_n^{(\varepsilon)}} = 0 \quad \text{pourvu que } \theta \neq 2p\pi.$$

Par suite, la série (18), n'étant pas convergente, à l'indice non atteint 0.

[1] Bien entendu, on peut supposer $\varepsilon < 1$.

On peut facilement — soit dit en passant — se rendre compte que ce résultat implique ce fait utilisé précédemment, à savoir, que la série

$$1 - 1 + 1 - 1 + 1 \ldots\ldots$$

est sommable (C, ε) et avec la valeur de sommabilité $\frac{1}{2}$; car, si la série

$$\frac{1}{2} + 0 + 0 + 0 + 0 + \ldots\ldots,$$

— qui, étant convergente et de somme $\frac{1}{2}$, est sûrement sommable (C, ε) avec la valeur de sommabilité $\frac{1}{2}$ — est ajoutée à la série (18), on obtient la série

$$1 + \cos\theta + \cos 2\theta + \cos 3\theta + \ldots\ldots,$$

également sommable (C, ε) avec la valeur $\frac{1}{2}$ pourvu que $\theta \neq 2p\pi$; or, pour $\theta = \pi$, cette série se trouve identique à celle écrite ci-dessus. —

En remplaçant dans (18) θ par $(\pi - \theta)$, on constatera immédiatement que la série

$$(20) \qquad \frac{1}{2} - \cos\theta + \cos 2\theta - \cos 3\theta + \cos 4\theta \ldots\ldots$$

est également sommable (C, ε) avec la valeur 0 quand $\theta \neq (2p+1)\pi$.

Multiplions maintenant (20) $(\theta \neq (2p+1)\pi)$ par (8), nous obtiendrons la série

$$\frac{1}{2} + \sum_{1}^{\infty}{}_{n}(-1)^n\left(\frac{1}{2} + \cos\theta + \cos 2\theta + \ldots + \cos n\theta\right)$$

ou, si nous avons aussi $\theta \neq 2p\pi$:

$$(21) \qquad \frac{1}{2\sin\frac{\theta}{2}} \sum_{0}^{\infty}{}_{n}(-1)^n \sin(2n+1)\frac{\theta}{2}.$$

Le théorème de multiplication de Chapman nous montre seulement que la série (21) est sommable $(C, 1+\varepsilon)$ et de valeur 0; mais il est facile de démontrer directement qu'elle est bien réellement sommable (C, ε) quand $\theta \neq p\pi$. A cet effet on peut, par exemple, procéder ainsi:

Remplaçons θ par $(\pi - \theta)$ dans la série (21), qui se transforme ainsi en

$$\frac{1}{2\cos\frac{\theta}{2}} \sum_0^{\infty} {}_n \cos(2n+1)\frac{\theta}{2}. \tag{22}$$

Si maintenant nous pouvons démontrer que (22) soit sommable (C, ε) avec la valeur 0 pour $\theta \neq p\pi$, il est évident que (21) l'est aussi. Or, cette démonstration peut se faire par un procédé absolument identique à celui dont nous nous sommes servis à l'endroit de (18), en tenant compte de l'identité valable pour $\theta \neq p\pi$:

$$\cos\frac{\theta}{2} + \cos\frac{3\theta}{2} + \cos\frac{5\theta}{2} + \ldots + \cos(2n+1)\frac{\theta}{2} = \frac{\sin(n+1)\theta}{2\sin\theta}.$$

§ 3.

Dans le théorème IV les ordres de sommabilité r et s sont assujettis à la condition d'être l'un et l'autre plus grands que -1. Quand les deux ordres, ou même l'un d'entre eux seulement, sont inférieurs à -1, le dit théorème n'est plus nécessairement valable. On peut le démontrer facilement au moyen d'un exemple:

La série

$$\sum_0^{\infty} {}_n \frac{(-1)^n}{(n+1)^s} \tag{23}$$

est, comme CHAPMAN l'a montré[1], affecté de l'indice non atteint $-s$. Nous supposons $2 > s > 1$; en multipliant alors cette série par (8), nous obtiendrons la série

$$\sum_0^{\infty} {}_n (-1)^n \left(\frac{1}{1^s} + \frac{1}{2^s} + \cdots \frac{1}{(n+1)^s}\right)$$

qui, si le théorème IV était valable, devrait être sûrement sommable $(C, -s+\varepsilon+\varepsilon+1) = (C, -s+1+2\varepsilon)$, $-1 < -s+1 < 0$; or, il ne peut pas en être ainsi, vu que

[1] Proc. Lond. Math. Soc. (2), Vol. 9 (1911), page 397.

la série n'est pas même convergente, puisque les termes qui la constituent ne tendent pas vers 0 lorsque $n \to \infty$.

D'une manière générale, on a pu constater, comme l'on sait, que la sommabilité (C, r) présente des différences essentielles selon que r est plus grand ou plus petit que -1. Ainsi donc, l'exigence que l'ordre de sommabilité soit supérieur à -1 constitue une condition essentielle pour les deux énoncés I et II (page 5) de CHAPMAN cités précédemment. — Au fait, ce qui a fait naître la théorie de sommabilité, c'est le désir de rendre les séries non convergentes utilisables dans l'analyse, et il n'est donc pas étonnant que dans le cours de son évolution on ait eu principalement en vue ces dernières séries, et cela même après avoir reconnu que la notion de sommabilité est aussi applicable aux séries convergentes. Aussi, alors qu'on a créé une théorie assez compréhensive concernant les séries sommables (C, r), $r > -1$, il a été, autant que je sais, presque complètement négligé de considérer la sommabilité (C, r) pour $r < -1$. C'est certainement là une limitation des recherches qui, toute naturelle qu'elle soit par rapport aux propriétés de la méthode de sommabilité employée, ne saurait dans le domaine étudié être considérée comme justifiée par la nature du sujet même, attendu qu'il est tout aussi raisonnable de chercher à établir une limite supérieure de l'ordre de la série produit lorsque les séries multipliées sont rapidement convergentes (ayant un ordre < -1) que lorsqu'elles le sont lentement (étant d'ordre compris entre -1 et 0) ou pas du tout (d'ordre positif).

§ 4.

D'après ce qui précède, on verra qu'il y a pour le moins deux directions différentes dans lesquelles on peut chercher à compléter le théorème IV: on peut tâcher d'établir

1° des propositions susceptibles dans des cas particuliers de donner à l'ordre de la série produit une limite supérieure moins élevée que celle que comporte le théorème IV;

2° des propositions ayant trait à la multiplication par des séries affectées d'indices plus petits que -1.

Nous pouvons regarder comme des propositions supplémentaires de ce genre celles que Cauchy et Mertens[1] avaient avancées sur la multiplication des séries, bien longtemps avant que le théorème IV eût été énoncé; de plus, divers théorèmes de Pringsheim[2], Voss[3], Cajori[4], et d'autres[5], théorèmes qui se rapportent à la question de savoir dans quel cas le produit de deux séries semi-convergentes est, lui aussi, une série convergente.

A ce propos, citons aussi un théorème de G. H. Hardy[6] dont voici l'énoncé:

V. Si $\sum_0^\infty{}_n u_n$ est une série absolument convergente dont la somme soit u, et si, d'autre part, $\sum_0^\infty{}_n v_n$ est une série oscillant entre des limites finies et dont les termes satisfassent à cette condition:

$$\lim_{n\to\infty} v_n = 0, \tag{24}$$

alors la série produit sera, elle aussi, oscil-

[1] Crelles Journal, Bd. 79 (1875), page 182.

[2] Mathematische Annalen, Bd. 21 (1883), pages 327—376, et Bd. 26 1886), pages 157—166.

[3] Mathematische Annalen, Bd. 24 (1884), pages 42—47.

[4] American Journal of Mathematics, Vol. 15 (1895), pages 339—343.

[5] Pour ce qui concerne ces derniers énoncés, il est toutefois possible qu'ils soient impliqués dans le théorème IV; en effet, il se pourrait que celui-ci arrive à les rendre superflus, à la condition qu'on soit à même de déterminer l'état de sommabilité des séries en question. Mais, tant qu'on n'y sera pas parvenu, les énoncés susmentionnés auront leur importance à côté du théorème IV.

[6] Proc. Lond. Math. Soc. (2), Vol. 6 (1908) p. 420.

lante entre des limites finies, et cela de telle manière que ses limites d'oscillation seront ug_1 et ug_2, si celles de la série $\sum_0^n v_n$ sont g_1 et g_2.

Ce théorème, qui comprend celui de MERTENS comme cas particulier, est pourtant en lui-même d'une validité assez restreinte, en ce sens qu'il ne s'applique qu'à des séries oscillant entre des limites finies; encore exige-t-il que la condition (24) soit remplie.

Les théorèmes que nous allons établir dans ce qui suit et qui, à leur tour, constituent des suppléments du genre en question du théorème de multiplication de CHAPMAN, pourront être considérés comme des extensions de celui-ci (et, par conséquent, de ceux dus à CAUCHY et à MERTENS) réalisées dans les cadres de la théorie de sommabilité.

VI. Si la série

$$\sum_0^n u_n \tag{25}$$

est sommable (C, r), $r \geq 0$, avec la valeur de sommabilité u, et si la série

$$\sum_0^\infty v_n \tag{26}$$

est absolument convergente, ayant la somme v, la série produite par leur multiplication:

$$\sum_0^\infty w_n = \sum_0^n (v_n u_0 + v_{n-1} u_1 + \ldots + v_1 u_{n-1} + v_0 u_n),$$

se trouvera sûrement sommable (C, r) et aura la valeur de sommabilité $u \cdot v$.

Il est évident que, si la série (26) est affectée de l'indice $-s > -1$, ce théorème fournira, de l'ordre de sommabilité de la série produit, une détermination plus exacte que celle réalisée au moyen du théorème IV; car, puisque $-s+1 > 0$,

on a $r < r - s + 1$. — En outre, notre nouveau théorème trouve encore son application lorsque Σv_n a un index inférieur à -1.

Pour en faire la démonstration, nous prendrons notre point de départ dans la formule (4). Multiplions les deux membres de cette équation par la série $\sum_0^\infty v_n x^n$ absolument convergente pour $|x| < 1$; nous aurons

$$(1-x)^{r+1} \sum_0^\infty v_n x^n = \sum_0^\infty \left(v_n S_0^{(r)} + v_{n-1} S_1^{(r)} + \ldots + v_1 S_{n-1}^{(r)} + v_0 S_n^{(r)}\right) x^n.$$

Il s'agit donc simplement de montrer que

$$(27) \qquad C_n^{(r)} = \frac{v_n S_0^{(r)} + v_{n-1} S_1^{(r)} + \ldots + v_1 S_{n-1}^{(r)} + v_0 S_n^{(r)}}{A_n^{(r)}}$$

$$= v_n \frac{A_0^{(r)}}{A_n^{(r)}} \cdot \frac{S_0^{(r)}}{A_0^{(r)}} + v_{n-1} \frac{A_1^{(r)}}{A_n^{(r)}} \cdot \frac{S_1^{(r)}}{A_1^{(r)}} + \ldots + v_1 \frac{A_{n-1}^{(r)}}{A_n^{(r)}} \cdot \frac{S_{n-1}^{(r)}}{A_{n-1}^{(r)}} + v_0 \frac{A_n^{(r)}}{A_n^{(r)}} \cdot \frac{S_n^{(r)}}{A_n^{(r)}}$$

a la valeur limite $u \,.\, v$ lorsque $n \to \infty$.

Si nous posons

$$(28) \qquad \frac{S_n^{(r)}}{A_n^{(r)}} = u + \varepsilon_n,$$

il existe, puisque (25) est sommable (C, r), un nombre positif K tel que

$$(29) \qquad |\varepsilon_n| < K \qquad (n = 0, 1, 2, 3 \ldots.)$$

et, en outre, un nombre positif N tel que

$$(30) \qquad |\varepsilon_n| < \varepsilon \qquad \text{pour tous } n > N.$$

En appliquant (28), on peut transformer l'équation (27) en

$$(31) \quad C_n^{(r)} - u\left(v_n \frac{A_0^{(r)}}{A_n^{(r)}} + v_{n-1} \frac{A_1^{(r)}}{A_n^{(r)}} + \ldots + v_1 \frac{A_{n-1}^{(r)}}{A_n^{(r)}} + v_0 \frac{A_n^{(r)}}{A_n^{(r)}}\right)$$

$$= v_n \frac{A_0^{(r)}}{A_n^{(r)}} \varepsilon_0 + v_{n-1} \frac{A_1^{(r)}}{A_n^{(r)}} \varepsilon_1 + \ldots + v_1 \frac{A_{n-1}^{(r)}}{A_n^{(r)}} \varepsilon_{n-1} + v_0 \frac{A_n^{(r)}}{A_n^{(r)}} \varepsilon_n.$$

En vertu du théorème I, le facteur de u aura la valeur limite v lorsque $n \to \infty$. Ainsi donc, si nous désignons le

second membre de l'égalité (31) par $c_n^{(r)}$; il ne s'agit que de démontrer que cette quantité a la valeur limite 0.

On a

$$(32)\quad c_n^{(r)} = v_0 \frac{A_n^{(r)}}{A_n^{(r)}}\varepsilon_n + v_1 \frac{A_{n-1}^{(r)}}{A_n^{(r)}}\varepsilon_{n-1} + \ldots + v_{P-1}\frac{A_{n-P+1}^{(r)}}{A_n^{(r)}}\varepsilon_{n-P+1}$$
$$+ v_P \frac{A_{n-P}^{(r)}}{A_n^{(r)}}\varepsilon_{n-P} + \ldots + v_{n-1}\frac{A_1^{(r)}}{A_n^{(r)}}\varepsilon_1 + v_n \frac{A_0^{(r)}}{A_n^{(r)}}\varepsilon_0.$$

Ici P doit représenter un nombre entier positif tel que

$$(|v_P| + |v_{P+1}| + \ldots + |v_n|) < \varepsilon$$

pour toute valeur de $n \geqq P$; le fait que la série (26) est absolument convergente nous permet de déterminer un tel P.

Si maintenant on se rappelle que, puisque $r \geqq 0$, on a

$$\frac{A_{n-\nu}^{(r)}}{A_n^{(r)}} \leqq 1, \text{ pour } 0 \leqq \nu \leqq n \text{ et toute valeur de } n,$$

l'application de (29) et de (30) permet de tirer de (32) que

$$|c_n^{(r)}| < (|v_0| + |v_1| + \cdots |v_{P-1}|) \cdot \varepsilon + K \cdot \varepsilon,$$

pourvu que n ait été choisi tel que $n - P + 1 > N$. En désignant par V_1 la somme de la série convergente $\sum_0^\infty{}_\nu |v_\nu|$, nous aurons pour toutes valeurs suffisamment grandes de n

$$|c_n^{(r)}| < (V_1 + K) \cdot \varepsilon,$$

ce qui montre précisément que

$$\lim_{n \to \infty} c_n^{(r)} = 0.$$

L'indice de la série produit est-il toujours déterminé par ce théorème? Qu'il en soit parfois ainsi, c'est ce que nous pouvons facilement démontrer par des exemples: Multiplions une série absolument convergente de la forme $\sum_0^\infty{}_n (-1)^n v_n$ où v_n est positif pour tout n, la série étant d'ailleurs arbitraire, par une série $\sum_0^\infty{}_n (-1)^n u_n$ affectée de l'indice $s > 0$

et ayant u_n positif pour tout n, tandis que

$$\frac{u_n}{n^{s-\varepsilon}} \quad \text{ou} \quad \frac{u_n}{n^s}$$

(selon que s est indice atteint ou indice non atteint) ne tend pas vers zéro quand $n \to \infty$, si petit que soit ε (on peut employer, par exemple, la série $\sum_0^\infty {}_n(-1)^n A_n^{(\varepsilon)}$). La série produit sera

$$\sum_0^\infty {}_n(-1)^n (v_0 u_n + v_1 u_{n-1} + \ldots + v_{n-1} u_1 + v_n u_0)$$

qui, en vertu du théorème VI, est sommable, respectivement, (C, s) ou $(C, s+\varepsilon)$; or, par suite de la supposition ci-dessus indiquée, relative à u_n, cette série ne peut cependant pas être sommable respectivement $(C, s-\varepsilon)$ ou (C, s); donc, son indice (respectivement atteint ou non atteint) se trouve être précisément s.

D'un autre côté, il est tout aussi facile de donner des exemples — comme cela était à attendre d'ailleurs — où l'indice de la série produit n'est point déterminé par le théorème VI. C'est ainsi que la multiplication faite à la page 15:

$$\left(\sum_0^\infty {}_n(-1)^n A_n^{(s)}\right) \cdot \left(\sum_0^\infty {}_n(-1)^n A_n^{(r)}\right) = \sum_0^\infty {}_n(-1)^n A_n^{(r+s+1)}$$

fournit la preuve immédiate de cette affirmation quand on choisit $r > 0$ et $s < -r-1$. —

Nous avons dans le théorème VI supposé $r \geq 0$, condition sans laquelle il n'est plus nécessairement valable. Qu'il en soit bien réellement ainsi, c'est ce que montre l'exemple suivant:

Multiplions la série semi-convergente

$$\sum_0^\infty {}_n(-1)^n A_n^{(-s)} \qquad (0 < s < 1) \tag{33}$$

affectée de l'indice $-s$, par l'une des séries absolument convergentes données aux pages 16—17 et dont l'indice est 0.

La série produit sera

$$\sum_{0}^{\infty}{}_n (-1)^{n-1} w_n ,$$

w_n étant égal à

$$|u_n| A_0^{(-s)} + |u_{n-1}| A_1^{(-s)} + \cdots + |u_2| A_{n-2}^{(-s)} + |u_1| A_{n-1}^{(-s)},$$

où tous les termes sont positifs ou nuls.

Cette série produit, contrairement à la série (33), ne présente pas l'indice non atteint $-s$, mais bien l'indice atteint 0. En effet, comme nous l'avons déjà remarqué plus haut (p. 17), elle est convergente, et l'on s'apercevra immédiatement qu'elle n'est sommable $(C, -\varepsilon)$ pour aucune valeur, si petite soit-elle, de ε; car le premier terme de $w_{[e^p]}$ étant en vertu de (17 a) $\frac{1}{p^{1+\delta}}$, on a

$$\lim_{p\to\infty} \frac{w_{[e^p]}}{[e^p]^{-\varepsilon}} = \lim_{p\to\infty} [e^p]^{\varepsilon} w_{[e^p]} = \infty$$

alors que d'après le théorème II cette valeur limite devrait être 0, si la série en question était sommable $(C, -\varepsilon)$.

§ 5.

Avant d'aborder l'examen des faits valables pour $r < 0$, il convient de démontrer quelques théorèmes dont nous aurons besoin.

VII. A supposer que les termes composant la série

$$\sum_{0}^{\infty}{}_n v_n \tag{34}$$

satisfassent à la condition

$$\lim_{n\to\infty} n^s v_n = 0, \quad \text{où} \quad s > 1, \tag{35}$$

cette série sera sommable $(C, -s+\delta)$ pour toute valeur de $\delta \geq 0$, sauf bien entendu pour

les valeurs entières négatives de $(-s+\delta)$; la somme de la série représentera sa valeur de sommabilité.

Ce résultat a déjà été avancé — sans preuve toutefois — par Chapman (l'ouvrage cité, p. 406), sous une forme légèrement différente. Comme cependant nous aurons lieu d'utiliser le théorème à plusieurs reprises dans la suite, nous croyons devoir en faire la démonstration ici.

Étant donné que $s > 1$, il est évident d'après (35) que Σv_n est (absolument) convergent; donc $\sum_0^n v_\nu$ tend vers une limite déterminée (formée par la somme de la série) quand $n \to \infty$. Nous avons donc seulement à montrer que

$$\frac{v_n A_0^{(-s+\delta)} + v_{n-1} A_1^{(-s+\delta)} + \cdots + v_1 A_{n-1}^{(-s+\delta)} + v_0 A_n^{(-s+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} - (v_0 + v_1 + \cdots + v_n)$$

$$= \sum_0^n v_{n-\nu} \left(\frac{A_\nu^{(-s+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} - 1 \right) \to 0$$

pour toute valeur de $\delta \geqq 0$, quand $n \to \infty$.

A cet effet, décomposons $c_n^{(-s+\delta)}$ en trois parties:

$$c_n^{(-s+\delta)} = \sum_0^n v_{n-\nu} \left(\frac{A_\nu^{(-s+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} - 1 \right) = \sum_0^{n-m} + \sum_{n-m+1}^{n-P-1} + \sum_{n-P}^n ;$$

ici, $m = \left[\frac{n}{2}\right]$, et P est un nombre entier positif, dont nous indiquerons tout à l'heure la détermination. Désignons par A_n, B_n et C_n les sommes dans lesquelles nous avons partagé $c_n^{(-s+\delta)}$.

Si pour $n \geqq 1$ nous posons

$$v_n = \frac{\varepsilon_n}{n^s}, \tag{36}$$

il résulte de (35) qu'il existe une constante positive K telle que

(37) $$|\varepsilon_n| < K \quad \text{pour } n = 1, 2, 3 \ldots,$$

et, de plus, un nombre entier positif N tel que

(38) $$|\varepsilon_n| < \varepsilon \quad \text{pour tous } n \geq N.$$

En appliquant maintenant (36), on a

$$A_n = \sum_{0}^{n-m} \frac{\varepsilon_{n-\nu}}{(n-\nu)^s} \left(\frac{A_\nu^{(-s+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} - 1 \right);$$

tenant compte ensuite de (38), on aura pour tous $n \geq 2N$:

$$|A_n| \leq \varepsilon \left(\frac{\sum_{0}^{n-m} |A_\nu^{(-s+\delta)}|}{m^s |A_n^{(-s+\delta)}|} + \frac{(n-m+1)}{m^s} \right);$$

or, ayant, d'après ce que nous avons fait observer en 2°, page 5,

$$\sum_{0}^{n-m} A_\nu^{(-s+\delta)} = \sum_{0}^{n-m} A_\nu^{(-s+\delta)} + G = A_{n-m}^{(-s+1+\delta)} + G,$$

G étant une constante (qui est nulle quand $-s+\delta > -1$), il ressort, puisque $s > 1$, immédiatement de l'inégalité ci-dessus indiquée que

$$\lim_{n=\infty} A_n = 0.$$

Ensuite on voit facilement (comp. (15)) que pour n assez grand on a

$$\left| \frac{A_\nu^{(-s+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} \right| < K_1$$

pour $n - P - 1 \geq \nu \geq n - m + 1$ et tous $\delta \geq 0$, K_1 étant une constante positive.

De là il résulte que

$$|B_n| < \sum_{n-m+1}^{n-P-1} |v_{n-\nu}| (K_1 + 1);$$

or, attendu que $\sum_{0}^{\infty} v_n$ est absolument convergente, on peut déterminer le nombre entier positif P de telle sorte que

$$\sum_{n-m+1}^{n-P-1}{}_{\nu} |v_{n-\nu}| = \sum_{P+1}^{m-1}{}_{\nu} |v_\nu| < \varepsilon$$

pour toute valeur de n où $m-1 \geq P+1$; donc, pour des valeurs suffisamment grandes de n, on a

$$|B_n| < (K_1 + 1)\,\varepsilon.$$

De plus, pour la valeur ci-dessus employée de P et pour $0 \leq \nu \leq P$, on a

$$\lim_{n\to\infty} \frac{A_{n-\nu}^{(-s+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} = 1,$$

d'où il résulte que, pour des valeurs suffisamment grandes de n, on aura

$$|C_n| < \sum_{n-P}^{n}{}_{\nu} |v_{n-\nu}| \left| \frac{A_\nu^{(-s+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} - 1 \right| = \sum_{0}^{P}{}_{\nu} |v_\nu| \left| \frac{A_{n-\nu}^{(-s+\delta)}}{A_n^{(-s+\delta)}} - 1 \right| < \varepsilon \sum_{0}^{P}{}_{\nu} |v_\nu|.$$

Donc, pour tous n, à partir d'un certain degré:

$$|B_n + C_n| \leq |B_n| + |C_n| < \varepsilon \left(K_1 + 1 + \sum_{0}^{P}{}_{\nu} |v_\nu| \right),$$

d'où

$$\lim_{n\to\infty} (B_n + C_n) = 0.$$

La condition (35) est, selon ce théorème même, suffisante pour entraîner la sommabilité $(C, -s)$ de la série (34) (et, de plus, la sommabilité $(C, -s')$ pour tout s' pour lequel $-s' > -s$). Cependant remarquons que pour cela la condition indiquée n'est nullement nécessaire. Ceci résulte des faits suivants:

La série

$$\sum_{0}^{\infty}{}_{n} A_n^{(-r)}, \quad r > 1 \tag{39}$$

est sommable $(C, -\rho)$ pour toute valeur — sauf bien entendu pour les valeurs entières négatives — de ρ avec la valeur de sommabilité 0. En effet, à cause de (5) on a

$$\frac{A_n^{(-\rho)}A_0^{(-\rho)} + A_{n-1}^{(-r)}A_1^{(-\rho)} + \cdots + A_1^{(-r)}A_{n-1}^{(-\rho)} - A_0^{(-r)}A_n^{(-\rho)} - A^{(-r-\rho-1)}}{A_n^{(-\rho)}} ;$$

or, cette quantité tend vers zéro quand $n \to \infty$, pourvu que

$$-r-\rho-1 < -\rho,$$

autrement dit: à la condition que $-r < -1$ ou $r > 1$, condition qui se trouve remplie quelle que soit la valeur de ρ. Toutefois, on n'a pas

$$\lim_{n\to\infty} n^{\rho} A_n^{(-r)} = 0$$

quand $\rho \geq r$.

De plus, nous remarquons que le théorème VII nous conduit à une proposition analogue à l'énoncé I de Chapman. Effectivement, notre théorème implique la proposition que voici:

VIII. Si la série $\sum_0^\infty v_n$ est sommable $(C, -s)$, $s > 1$, et que la condition

$$\lim_{n\to\infty} n^{s} v_n = 0$$

soit remplie, la série se trouvera aussi sommable $(C, -s')$ avec la même valeur de sommabilité, pourvu que $-s' > -s$.

Nous pouvons ensuite établir la proposition suivante:

IX. Au cas où la série à termes positifs $\sum_0^\infty |v_n|$ est sommable $(C, -s)$, $0 < s < 1$, la série $\sum_0^\infty v_n$ le sera aussi.

En vertu du théorème I, $\sum_0^\infty |v_n|$ est convergente, et la valeur de sommabilité de cette série égale sa somme. Posons

$$C_n^{(-s)} = \frac{|v_n| A_0^{(-s)} + |v_{n-1}| A_1^{(-s)} + \cdots + |v_1| A_{n-1}^{(-s)} + |v_0| A_n^{(-s)}}{A_n^{(-s)}} ;$$

nous aurons donc

$$\lim_{n\to\infty} \left(C_n^{(-s)} - (|v_n| + |v_{n-1}| + \cdots + |v_1| + |v_0|) \right) = 0$$

ou, introduisant une désignation nouvelle,

$$\lim_{n\to\infty} c_n^{(-s)} = \lim_{n\to\infty} \frac{|v_n|(A_0^{(-s)} - A_n^{(-s)}) + |v_{n-1}|(A_1^{(-s)} - A_n^{(-s)}) + \cdots + |v_1|(A_{n-1}^{(-s)} - A_n^{(-s)})}{A_n^{(-s)}} = 0. \tag{40}$$

Nous avons à demontrer que

$$C_n'^{(-s)} = \frac{v_n A_0^{(-s)} + v_{n-1} A_1^{(-s)} + \cdots + v_1 A_{n-1}^{(-s)} + v_0 A_n^{(-s)}}{A_n^{(-s)}}$$

a la valeur limite $\sum_0^\infty v_n$ quand $n \to \infty$.

Nous pouvons de suite former l'équation

$$D_n^{(-s)} = C_n^{(-s)} - C_n'^{(-s)} \tag{41}$$

$$= \frac{(|v_n| - v_n)A_0^{(-s)} + (|v_{n-1}| - v_{n-1})A_1^{(-s)} + \cdots + (|v_1| - v_1)A_{n-1}^{(-s)} + (|v_0| - v_0)A_n^{(-s)}}{A_n^{(-s)}}.$$

Posons

$$\begin{cases} u_p = 0, \text{ quand } v_p \text{ est positif,} \\ u_p = |v_p|, \text{ quand } v_p \text{ est negatif;} \end{cases} \tag{42}$$

nous aurons

$$\frac{1}{2} D_n^{(-s)} = \frac{u_n A_0^{(-s)} + u_{n-1} A_1^{(-s)} + \cdots + u_1 A_{n-1}^{(-s)} + u_0 A_n^{(-s)}}{A_n^{(-s)}}$$

et, par suite:

$$c_n'^{(-s)} = \left(\frac{1}{2} D_n^{(-s)} - \sum_0^n{}^{\nu} u_\nu \right) \tag{43}$$

$$= \frac{u_n(A_0^{(-s)} - A_n^{(-s)}) - u_{n-1}(A_1^{(-s)} - A_n^{(-s)}) + \cdots - u_1(A_{n-1}^{(-s)} - A_n^{(-s)})}{A_n^{(-s)}}.$$

Or, attendu que $A_\nu^{(-s)}$ est positif pour tout ν et décroissant lorsque $\nu \to \infty$, il est immédiatement évident que la quantité positive

$$c_n'^{(-s)} \leq c_n^{(-s)},$$

d'où (40) nous permet de déduire que

$$\lim_{n\to\infty} c_n'^{(-s)} = 0,$$

ce qui d'après (43) revient à dire que

$$\lim_{n\to\infty} D_n^{(-s)} = 2\sum_0^\infty{}_n u_n ,$$

de sorte que, en vertu de (41),

$$\lim_{n\to\infty} C_n^{(-s)} = \sum_0^\infty{}_n |r_n| - 2\sum_0^\infty{}_n u_n = \sum_0^\infty{}_n r_n . \quad \text{(Comp. (42)).}$$

Il résulte du théorème VII que l'égalité que nous venons d'établir est encore valable pour $s > 1$, pourvu que la condition (35) soit remplie; car il en suit que $\sum_0^\infty{}_n |v_n|$ aussi bien que $\sum_0^\infty{}_n r_n$ sont sommables $(C, -s)$. Que la condition (35) ne soit pas sans importance pour la validité de l'énoncé ainsi élargi, on le voit par l'exemple suivant: La série $\sum_0^\infty{}_n |A_n^{(-r)}|$, où le nombre non entier r a été choisi de façon à ce que $[r] = 2p$, p étant entier positif, ne se distingue de la série $\sum_0^\infty{}_n A_n^{(-r)}$ qu'en ce que $(p+1)$ des $(2p+2)$ premiers termes sont de signe opposé. Or, on voit immédiatement qu'un changement apporté à un nombre fini des premiers termes d'une série sommable n'a point pour effet d'en changer l'ordre de sommabilité; par conséquent, d'après ce que nous avons démontré à la page 30 relativement à la série $\sum_0^\infty{}_n A_n^{(-r)}$, la série $\sum_0^\infty{}_n |A_n^{(-r)}|$ doit être sommable $(C, -\rho)$ pour toute valeur de ρ (sauf bien entendu pour celles qui sont entières négatives); donc elle est spécialement sommable $(C, -r)$. Ici on n'a pas $\lim_{n\to\infty} n^r A_n^{(-r)} = 0$; aussi, la série $\sum_0^\infty{}_n (-1)^n A_n^{(-r)}$ n'est pas sommable $(C, -r)$. (Comp. p. 9).

§ 6.

Pour terminer, nous allons démontrer le théorème suivant relatif à la multiplication de séries convergentes:

X. Si $\sum_0^\infty |v_n|$ est sommable $(C, -s)$ et que $\sum_0^\infty u_n$ soit sommable $(C, -r)$, $0 \leq s < 1$ et $0 < r < 1$, la série produite par la multiplication de ces deux séries: $\sum_0^\infty w_n$ sera sûrement sommable $(C, -p)$, où p représente le plus petit des deux nombres r et s: quand $r = s$, on aura aussi $p = r = s$. L'énoncé conservera sa validité même si s ou r ou tous les deux dépassent 1, pourvu que, respectivement,

$$\lim_{n\to\infty} n^s v_n = 0, \quad \lim_{n\to\infty} n^r u_n = 0 \tag{44}$$

ou que les deux équations aient lieu à la fois.

En outre, la valeur de sommabilité de la série produit est égale au produit des valeurs de sommabilité des séries facteurs.

On se rend compte que dans le cas où il s'agit de la multiplication de séries absolument convergentes, telles que $\sum_0^\infty v_n$ et $\sum_0^\infty u_n$, dont les termes satisfont à la condition (44) pour des valeurs de s et r où $s > 1$ et $r > 1$, l'énoncé que nous venons de formuler nous fournit immédiatement une limite supérieure de l'ordre de sommabilité de la série produit sans qu'il soit nécessaire d'examiner l'état de sommabilité des séries facteurs: étant donné, en effet, qu'en vertu du théorème VII la condition (44) a pour conséquence que non seulement Σv_n et Σu_n mais encore $\Sigma|v_n|$ et $\Sigma|u_n|$ sont sommables $(C, -s)$ et $(C, -r)$ respectivement, l'énoncé sus-indiqué nous permet de conclure immédiatement que la

série produit est sûrement sommable $(C, -p)$, où p est le plus petit des deux nombres r et s.

Pour démontrer le théorème X, nous suivrons un procédé sensiblement pareil à celui adopté pour le théorème VI, et, pour plus de clarté, il conviendra de diviser la démonstration en deux parties selon que r est supérieur ou non à s.

1° Commençons par les cas où

$$r < s.$$

De la même manière que dans la démonstration à laquelle nous venons de faire allusion, on trouve que (pour $|x| < 1$)

$$(1-x)^{r+1} \sum_0^\infty {}_n w_n x^n$$

$$= \sum_0^\infty {}_n \left(r_n S_0^{(-r)} + r_{n-1} S_1^{(-r)} + \ldots + r_1 S_{n-1}^{(-r)} + r_0 S_n^{(-r)} \right) x^n$$

et l'on aura donc simplement à prouver que

$$(45) \qquad C_n^{(-r)} = v_n \frac{A_0^{(-r)}}{A_n^{(-r)}} \cdot \frac{S_0^{(-r)}}{A_0^{(-r)}} + v_{n-1} \frac{A_1^{(-r)}}{A_n^{(-r)}} \cdot \frac{S_1^{(-r)}}{A_1^{(-r)}} + \ldots$$

$$+ v_1 \frac{A_{n-1}^{(-r)}}{A_n^{(-r)}} \cdot \frac{S_{n-1}^{(-r)}}{A_{n-1}^{(-r)}} + v_0 \frac{S_n^{(-r)}}{A_n^{(-r)}}$$

a la valeur limite $u \cdot v$ quand $n \to \infty$.

Puisque Σu_n est sommable $(C, -r)$ et de valeur u, on peut, en posant

$$\frac{S_n^{(-r)}}{A_n^{(-r)}} = u + \varepsilon_n,$$

déterminer un nombre entier positif P tel, que

(46 a) $\qquad |\varepsilon_n| < \varepsilon$ pour tous $n \geq P$.

De plus, il existe une constante K telle que

(46 b) $\qquad |\varepsilon_n| < K$ pour tout n.

Σv_n est sommable $(C, -s)$ d'après le théorème IX quand $s < 1$, et d'après le théorème VII quand $s > 1$; donc Σv_n

est aussi sommable $(C, -r)$, en vertu des théorèmes respectivement I et VIII.

Cela étant, (45) donnera

$$C_n^{(-r)} = u \cdot V_n - c_n^{(-r)},$$

où

$$\lim_{n\to\infty} V_n = v$$

et

$$c_n^{(-r)} = v_n \frac{A_0^{(-r)}}{A_n^{(-r)}} \varepsilon_0 + v_{n-1} \frac{A_1^{(-r)}}{A_n^{(-r)}} \varepsilon_1 + \cdots + v_1 \frac{A_{n-1}^{(-r)}}{A_n^{(-r)}} \varepsilon_{n-1} + v_0 \cdot \varepsilon_n.$$

Or, comme en vertu du théorème II ou de (44)

$$(n-\nu)^s v_{n-\nu} \to 0$$

quand $n \to \infty$, ν restant constant, il existe un N tel, que

$|v_{n-\nu}| < \frac{\varepsilon}{(n-\nu)^s}$ pour toute valeur de $n > N$ et $\nu \leq P$.

En appliquant aussi (46 b), on aura alors

$$|c_n^{(-r)}| < \frac{\varepsilon K \left(|A_0^{(-r)}| + |A_1^{(-r)}| + \cdots + |A_P^{(-r)}| \right)}{(n-P)^s |A_n^{(-r)}|}$$

$$+ \varepsilon \left(|v_{n-P-1}| \frac{|A_{P+1}^{(-r)}|}{|A_n^{(-r)}|} + \cdots + |v_1| \frac{|A_{n-1}^{(-r)}|}{|A_n^{(-r)}|} + |v_0| \right).$$

d'où, en utilisant (7):

$$|c_n^{(-r)}| < \varepsilon \frac{K_1 n^r}{(n-P)^s} + \varepsilon \sum_0^n{}^{\nu} |v_\nu| \left| \frac{A_{n-\nu}^{(-r)}}{A_n^{(-r)}} \right|. \tag{47}$$

$\sum_0^n{}^{n} |v_n|$, sommable $(C, -s)$, est d'après les théorèmes I ou VIII aussi sommable $(C, -r)$, de sorte que, en posant

$$\nu_n = \sum_0^n{}^{\nu} |v_\nu| \frac{A_{n-\nu}^{(-r)}}{A_n^{(-r)}},$$

nous aurons

$$\lim_{n\to\infty} \nu_n = \sum_0^\infty{}^{n} |v_n|;$$

or, vu que

$$\left|\frac{A_\nu^{(-r)}}{A_n^{(-r)}}\right| = \frac{A_\nu^{(-r)}}{A_n^{(-r)}} \text{ pour } n > \nu > [r],$$

il est évident que la différence entre ν_n et la somme faisant partie de (47) est numériquement inférieure à une constante déterminée k si grand que soit n, en sorte que, pour des valeurs suffisamment grandes de n, on aura

$$|c_n^{(-r)}| < \varepsilon\left(\frac{K_1 n^r}{(n-P)^s} + \sum_0^n{}^{\infty} |v_n| + k\right)$$

inégalité qui, dans la supposition considérée (r au plus égal à s), montre que

$$\lim_{n\to\infty} c_n^{(-r)} = 0.^1$$

2° $r > s$.

En multipliant par $\sum_0^n{}^{\infty} v_n x^n$ cette équation valable pour $|x| < 1$:

$$(1-x)^{s+1} \sum_0^n{}^{\infty} u_n x^n = \sum_0^n{}^{\infty} S_n^{(-s)} x^n$$

on a

$$(1-x)^{-s+1} \sum_0^n{}^{\infty} v_n x^n$$

$$= \sum_0^n{}^{\infty} \left(v_n S_0^{(-s)} + v_{n-1} S_1^{(-s)} + \ldots + v_1 S_{n-1}^{(-s)} + v_0 S_n^{(-s)}\right) x^n.$$

Nous avons donc à prouver que

$$C_n^{(-s)} = \sum_0^n{}^{\nu} v_\nu \frac{A_{n-\nu}^{(-s)}}{A_n^{(-s)}} \cdot \frac{S_{n-\nu}^{(-s)}}{A_{n-\nu}^{(-s)}} \tag{48}$$

a la valeur limite $u \cdot v$ lorsque $n \to \infty$.

[1] Ainsi qu'il ressort de la démonstration ci-dessus, la condition $\lim_{n\to\infty} n^r u_n = 0$ est, à vrai dire, superflue dans le cas considéré. Il n'en est plus ainsi dans le second cas, que nous allons étudier; la façon dont le théorème X se trouve formulé au début du présent paragraphe a été dictée par le désir de simplifier.

Etant donné que la série Σu_n est sommable $(C, -r)$ et de valeur u, elle est aussi — en vertu des théorèmes I ou VIII — sommable $(C, -s)$ et de la même valeur de sommabilité. Posant

$$\frac{S_n^{(-s)}}{A_n^{(-s)}} = u - \varepsilon_n,$$

nous aurons en vertu de (48)

$$C_n^{(-s)} = u \cdot V_n + c_n^{(-s)},$$

où

$$\lim_{n\to\infty} V_n = v,$$

et

$$c_n^{(-s)} = \sum_0^n{}_\nu \, v_\nu \frac{A_{n-\nu}^{(-s)}}{A_n^{(-s)}} \cdot \varepsilon_{n-\nu}.$$

Or, étant donné que

$$\lim_{n\to\infty} v_n \cdot n^s = 0,$$

on peut, en employant exactement le même procédé que celui utilisé en 1°, se convaincre que

$$\lim_{n\to\infty} c_n^{(-s)} = 0,$$

de sorte que, ici encore, on aura

$$\lim_{n\to\infty} C_n^{(-s)} = u \cdot v.$$

Pour terminer, nous ferons seulement observer que le théorème établi en dernier lieu ne fournit pas toujours, lui non plus, le meilleur renseignement possible sur l'ordre de sommabilité de la série produit. Pour le mettre en évidence par un exemple, nous aurons recours derechef à la multiplication faite p. 15. Celle-ci, en effet, le montre immédiatement, si nous choisissons r et s de façon à ce que ni aucun de ces deux nombres ni leur somme additionnée de 1 ne

soient des nombres entiers négatifs, et que, en outre (par exemple)

$$s < r < -1;$$

car, en ce cas, l'indice non atteint de la série produit $(r+s+1)$ sera inférieur à s, donc plus petit que les indices non atteints des deux séries facteurs.

Copenhague, 20 janvier 1917.

A. F. Andersen.

Færdig fra Trykkeriet d. 3. April 1918.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. I, 5.

EN THERMODYNAMISK RELATION MELLEM BLANDINGSAFFINITETERNE I DELVIS MÆTTEDE OPLØSNINGER

OG DENS

ANVENDELSE TIL AFFINITETSBESTEMMELSE

AFFINITETSTUDIER XII

AF

J. N. BRØNSTED

KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1918

UDGIVET PAA
CARLSBERGFONDETS
BEKOSTNING

I. Theori.[1]

1. En thermodynamisk Relation mellem Blandingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger.

Betegnes med A_1, A_2, ... det molekulære, differentiale Blandingsarbejde for Komponenterne resp. K_1, K_2, ..., med A_i den integrale Blandingsaffinitet for ialt eet Molekyle, og er n_1, n_2 ..... Komponenternes Molekylantal i Blandingen, samt $n_1 + n_2 + \ldots = n$, haves:

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n A_i, \tag{1}$$

hvoraf ved Differentiation:

$$\left.\begin{aligned} &n_1\, dA_1 + n_2\, dA_2 + \ldots \\ &+ A_1\, dn_1 + A_2\, dn_2 + \ldots \end{aligned}\right\} = n dA_i + A_i dn. \tag{2}$$

Endvidere er:

$$n A_i + A_1 dn_1 + A_2 dn_2 + \ldots = (n + dn)(A_i + dA_i). \tag{3}$$

Af denne Ligning i Forbindelse med (2) faas:

$$n_1 dA_1 + n_2 dA_2 + \ldots = 0, \tag{4}$$

en Relation, der er overensstemmende med den Gibbs'ske Ligning[2]:

$$-vdp + \eta dt + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \ldots = 0,$$

idet vi her sætter $dp = dt = 0$, og ligeledes med det af G. N. Lewis[3] udledede Udtryk:

$$\left[\frac{N_1\ dln\ \xi_1 + N_2\ dln\ \xi_2 + N_3\ dln\ \xi_3 + \ldots}{dN_1}\right]_{P,T} = 0$$

[1] Uddrag heraf meddelt som Foredrag ved det 16. skandinaviske Naturforskermøde i Kristiania 1916.

[2] W. Gibbs: Thermodynamische Studien (overs. af W. Ostwald), 105 (1892).

[3] G. N. Lewis: Proceed. Amer. Acad. 43, 279 (1907).

Ligning (4) har størst Betydning for Affinitetsbestemmelsen, naar den antager den simplere Form:

$$n_1 dA_1 + n_2 dA_2 = 0. \qquad (5)$$

Dette kan for det første opnaas ved i (4) at sætte:

$$n_3 = n_4 = \ldots = 0;$$

vi betragter i saa Fald en binær Blanding af Komponenterne K_1 og K_2, og det fremkomne Udtryk, der ogsaa kan skrives:

$$x \frac{dA_1}{dx} + (1 - x) \frac{dA_2}{dx} = 0. \qquad (6)$$

har tidligere[1] paa forskellig Maade fundet Anvendelse til Affinitetsbestemmelse.

Men dernæst — og det er dette, der er af afgørende Betydning i denne Sammenhæng — kan Ligning (4) reduceres til Ligning (5) eller (6), derved at man i (4) indsætter:

$$dA_3 = dA_4 = \ldots = 0. \qquad (7)$$

Vi betragter i saa Tilfælde vedblivende en Blanding, der er opbygget af et vilkaarligt Antal Komponenter, men de fremkomne Ligninger (5) og (6) har nu ifølge (7) kun Gyldighed, naar Blandingsaffiniteterne A_3, A_4 .... eller de tilsvarende Potentialer μ_3, μ_4 .... holdes konstante, medens samtlige Koncentrationer og hermed Affiniteterne A_1 og A_2 eller Potentialerne μ_1 og μ_2 varierer.

Vi ser altsaa, at Ligningerne (5) og (6), der hidtil kun har været anvendt paa Blandinger af 2 Komponenter, har almindelig Gyldighed for Blandinger af et vilkaarligt Antal Komponenter, naar kun det kemiske Potential af de i Udtrykkene ikke indgaaende Komponenter holdes konstant. Vi bemærker særlig m. H. t. de i Ligningerne optrædende Koncentrationer n_1/n_2 og $x = n_1/n_2 + n_2$, at disse er ganske uafhængige af de Mængdeforhold,

[1] BRØNSTED: Zeitschr. f. physikalische Chemie 77, 137 (1911); 77, 320 (1911); 82, 621 (1913).

hvormed de i Udtrykkene ikke indgaaende Komponenter forekommer i Blandingen.

Sætningen kan ogsaa udtrykkes saaledes: Blandes to Komponenter i Forholdes n_1/n_2 eller $x/1-x$, saa er det for Gyldigheden af Relationen:

$$n_1 dA_1 + n_2 dA_2 = 0 \tag{5}$$

eller:

$$x \frac{dA_1}{dx} + (1-x) \frac{dA_2}{dx} = 0 \tag{6}$$

ligegyldigt, om der tilsættes et vilkaarligt Antal andre Komponenter af konstant Potential eller ikke.

Konstant Potential af en Komponent opnaas simplest ved Mætning af Blandingen med vedkommende Komponent. Som Eksempel kan nævnes Anvendelse af Udtrykkene (5) og (6) paa to Salte, som er tilstede i blandede Opløsninger ved konstant Frysepunkt. Vædsken er da mættet med Is, og A_1 og A_2 refererer sig til de to Salte. Eller man kunde betragte en Saltopløsning, hvis Koncentration varierer, og som stadig er i Ligevægt med eet eller flere andre Salte. Anvendelsen af Udtrykkene (5) og (6) paa saadanne delvis mættede Systemer, hvor altsaa A_1 og A_2 refererer sig til Opløsningsmidlet og det Salt, som er tilstede i umættet Opløsning, fører, som det vil ses af det følgende, til en simpel Afhængighed imellem Omdannelsesaffiniteten i selv indviklede krystallinske Systemer og Damptrykket af de tilsvarende Opløsninger og derigennem til et simpelt Princip for Bestemmelsen af saadanne Affiniteter.

Dette vil i det følgende blive nærmere udviklet for:

1. Systemer, ved hvilke Ligning (6) anvendes paa umættede Opløsninger (allotrope Omdannelser).
2. Systemer, ved hvilke Ligning (6) anvendes paa Opløsninger, der er mættede m. H. t. een Komponent (Dobbeltsaltdannelse).
3. Systemer, ved hvilke Ligning (6) anvendes paa Opløsninger,

der er mættede m. H. t. to Komponenter (Omdannelse af reciproke Saltpar).

Her er nævnt det mindste Antal Komponenter, som ved de paagældende Undersøgelser kan optræde i Opløsningerne i mættet Tilstand. Men Antallet af Mætningskomponenterne kan forøges ubegrænset.

Behandlingen af den allotrope Omdannelse uden Mætningskomponenter hører jo egentlig ikke hjemme i denne Sammenhæng, da der her kun er Tale om Anvendelse af (6) paa en binær Blanding. Paa Grund af den tilstedeværende Analogi med de mere indviklede Tilfælde stilles en Betragtning af den allotrope Omdannelse dog her naturlig i Spidsen.

2. Den allotrope Omdannelse.

Af to allotrope (polymorfe) Modifikationer af samme Stof har som bekendt den ubestandige Form den største Opløselighed, og Damptrykket af dens mættede Opløsning vil derfor være mindre end Damptrykket af den bestandige Forms mættede Opløsning. I Fig. 1 er fremstillet Opløseligheden af den bestandige Form (1) og den ubestandige Form (2) i x-Koncentrationsskalaen tilligemed Damptrykkurven, hvorpaa de to mættede Opløsningers Damptryk aflæses. Det allotrope Stof er altsaa K_1 ($x = 1$) og Opløsningsmidlet K_2 ($x = 0$). Af Ligning (6) faas:

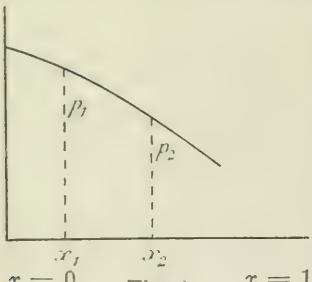


Fig. 1.

$$dA_1 = -\frac{1-x}{x}\frac{dA_2}{dx}\cdot dx, \qquad (8)$$

eller, da $dA_2 = -RTdlnp$, hvor p er Damptrykket[1]:

$$dA_1 = \frac{1-x}{x} RT \cdot \frac{dlnp}{dx}\cdot dx. \qquad (9)$$

[1] Kun ganske exakt, hvis Gaslovene gælder for Dampene. Ellers er p defineret ved $d\mu = RTdlnp$, hvor μ er Opløsningsmidlet Potential. p er da indentisk med *Fugaciteten* (G. N. Lewis, Proc. Amer. Acad. 37, 49 (1901)). Den tidligere af mig udførte Beregning (Zeitschr. f. physikalische

Da nu Omdannelsesaffiniteten ved den frivillige Omdannelse er

$$A = A_{x_1} - A_{x_2}, \tag{10}$$

hvor A_{x_1} og A_{x_2} angiver A_1-værdierne ved de som Indices anførte Koncentrationer, haves:

$$A = RT \int_{x_2}^{x_1} \frac{1-x}{x} d\ln p. \tag{11}$$

Til Bestemmelse af Omdannelsesaffiniteten kræves altsaa Kendskab til Damptrykkurvens Beliggenhed, d: Sammenhængen mellem p og x i Intervallet fra x_1 til x_2.

Er der i Stedet for en allotrop Omdannelse Tale om en Hydratdannelse, saaledes at x_1 svarer til Hydratets, x_2 til Anhydridets Opløselighed, vil der i det kemiske Reaktionsskema for Processen tillige indgaa Opløsningsmidlet. Formlerne (10) og (11) vedbliver da at gælde, under Forudsætning af at det i Reaktionsskemaet indgaaende Opløsningsmiddel reagerer med Damptrykket p_1. I modsat Fald maa der tilføjes et Korrektionsled. Sker Hydratdannelsen ved Hjælp af rent Vand, bliver Dannelsesaffiniteten for Hydratet:

$$A = RT \int_{x_2}^{x_1} \frac{1-x}{x} d\ln p + RT \cdot \nu \ln \frac{p_0}{p_1}, \tag{12}$$

hvor p_0 er det rene Vands Damptryk og ν Antallet af Vandmolekyler pr. Saltmolekyle i Hydratet.

3. Dobbeltsaltdannelse.

Ved Undersøgelse af Affinitetsberegningen ved Dobbeltsaltdannelse er det nødvendigt at skelne imellem de to Hovedtilfælde af Ligevægt, der viser sig ved Beroring af Saltsystemerne med Opløsningsmiddel. Disse to Hovedtilfælde er fremstillede i et almindeligt Opløselighedsdiagram Fig. 2. MN og

Chemie 77. 137 (1911)) til Korrektion for Afvigelse fra Gaslovene, fører ikke til ganske nøjagtige Resultater, da det Talmateriale, hvorpaa Beregningen er baseret, (Bose — Zeitschrift f. Elektrochemie 14, 269 (1908)) har vist sig at være upaalideligt.

$M'N'$ er Opløselighedsisothermerne for den ene Komponent, Enkeltsaltet S_1, OP og $O'P'$ for den anden Komponent, Enkeltsaltet S_2, og Kurverne NO og $N'O'$ er de for Dobbeltsaltet gældende Opløselighedsisothermer. Dobbeltsaltet er tænkt sammensat af eet Molekyle S_1 + eet Molekyle S_2, hvilket ikke betyder nogen Indskrænkning i Forudsætningerne, da man er berettiget til at vælge Molekylstørrelsen for Saltene vilkaarligt. Den punkterede Linie, som halverer Vinklen imellem Akserne fremstiller da den Blanding, som dannes ved Oplosning af Dobbeltsaltet alene. Hvis denne Linie skærer Dobbeltsaltkurven, saaledes som det er Tilfældet med NO, er Dobbeltsaltet stabilt i Berøring med Vand, og Opløsningerne N og O, hvor Dobbeltsaltet er i Ligevægt med Enkeltsaltene, kaldes da kongruent mættede[1]. Hvis Halveringslinien derimod overskærer Opløselighedskurven for et af Enkeltsaltene, saaledes som det er Tilfældet med $M'N'$, vil Dobbeltsaltet sønderdeles af Vand under Udskillelse af fast Enkeltsalt, her S_1, og Opløsningen N' siges da at være inkongruent mættet[1].

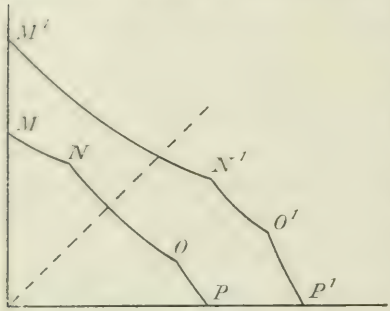


Fig. 2.

I Tilfælde af Kongruens vil Dobbeltsalt + S_1 og Dobbeltsalt + S_2 give Opløsninger, som er mættede med henholdsvis disse to Saltpar. I Tilfælde af Inkongruens vil derimod de med de to paagældende Saltpar mættede Opløsninger faas af

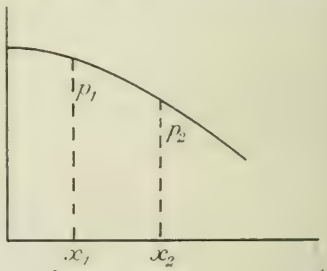


Fig. 3.

[1] MEYERHOFFER, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., Wien, Bd. 104 (1895), II. b., MEYERHOFFER u. SAUNDERS, Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 471 (1899).

Dobbeltsalt + samme Enkeltsalt, her S_2. Dette sidste Tilfælde er m. H. t. Affinitetsbestemmelsen det simpleste, og vi vil derfor begynde med en Betragtning heraf.

I Diagrammet Fig. 3 er Abscisseaksen en x-Koncentrationsakse, hvor x er Molekylbroken for Enkeltsaltet S_2 og $1-x$ Molekylbroken for Opløsningsmidlet, beregnet uden Hensyn til det i Opløsning værende Dobbeltsalt. Med andre Ord: Koncentrationsværdierne er bestemt, efter at alt tilstedeværende S_1 er udfældet som Dobbeltsalt, idet det har medtaget en ækvivalent Mængde S_2. $x = 0$ svarer altsaa til en Opløsning, som kun er mættet med Dobbeltsalt, $x = 1$ til en Blanding af fast Dobbeltsalt med S_2 uden Opløsningsmiddel. Punktet x_1 svarer til Punktet N' i Fig. 2. Her er Ligevægt imellem Dobbeltsalt, S_1 og mættet Opløsning. Punktet x_2 svarer til O' og til Ligevægt imellem Dobbeltsalt, S_2 og mættet Opløsning. Ordinaten angiver Opløsningernes Damptryk.

En Dannelse af Dobbeltsaltet D efter Skemaet:

$$S_1 + S_2 \rightarrow D$$

kan nu iværksættes reversibelt paa følgende Maade: Fra Opløsningen x_2, som er i Ligevægt med D og S_2, overføres eet Molekyle S_2 til Opløsningen x_1, som er i Ligevægt med D og S_1 (se Fig. 4). I Opløsningen x_2 vil dette kun have til Følge, at den samme Mængde S_2 gaar over fra fast Tilstand til den mættede Opløsning, saaledes at denne forbliver uforandret. Her forsvinder altsaa eet Molekyle fast S_2. I Opløsningen x_1 er S_2 tilstede med et vist kemisk Potential, hvis Størrelse er bestemt derved, at der hersker følgende Ligevægt $D \rightleftarrows S_1 + S_2$.

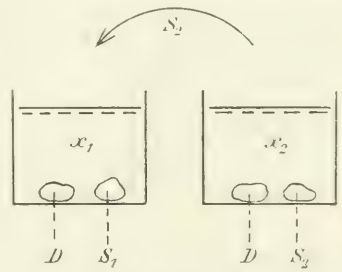


Fig. 4.

Forøges Potentialet ved Overføring af S_2 til Opløsningen, foregaar der en Ligevægtsforskydning fra højre til venstre, hvorved al det tilsatte S_2 forbruges. Tillige forbruges en ækvivalent Mængde S_1 fra Opløsningen, men denne Mængde erstattes derved, at eet Molekyle S_1 opløses, medens det dannede Molekyle Dobbeltsalt udskilles i fast Tilstand. Heller ikke Opløsningen x_1 undergaar derfor nogen Forandring ved Processen, som saaledes alene bestaar i en Dobbeltsaltdannelse efter Skemaet:

$$S_1 + S_2 \longrightarrow D,$$

idet alle Stofferne reagerer i krystallinsk Tilstand. Overføring af eet Molekyle S_2 fra x_2 til x_1 er saaledes thermodynamisk ækvivalent med den ovenstaaende Proces, hvis Affinitet søges, og denne Affinitet maa derfor være identisk med det paagældende Overføringsarbejde.

Dette Overføringsarbejde er nu ensbetydende med Differensen imellem Blandingsarbejderne A'', gældende for Komponenten S_2, ved Koncentration x_1 og x_2. Altsaa:

$$A = A''_{x_1} - A''_{x_2} \tag{13}$$

Da det foreliggende System er en Blanding af S_2 med Vand, hvilken Blanding overalt er mættet med Dobbeltsalt, saa kan man her ifølge § 1 benytte Relationen (6), hvor x er Molekylbrøken af S_2 og $1 - x$ Molekylbroken af Vand og A_1 og A_2 Blandingsaffiniteten for henholdsvis S_2 og Vand. Man faar da, idet (13) ganske svarer til (10), paa samme Maade som ved Behandling af den allotrope Omdannelse:

$$A = RT \int_{x_2}^{x_1} \frac{1-x}{x}\, d\ln p \tag{14}$$

og kan følgelig bestemme Dobbeltsaltdannelsens Affinitet, naar p-x-Kurven er bekendt, ɔ: naar man kender Afhængigheden imellem Damptryk og Blandingsforholdet mellem Vand og S_2.

Det er indlysende, at Dobbeltsaltdannelsen paa ganske samme Maade som ved Overføring af S_2 fra x_2 til x_1 kan iværksættes ved Overføring af S_1 fra x_1 til x_2. Betegner A'_{x_1} og A'_{x_2} Opløsningsarbejdet for S_1 ved de paagældende Koncentrationer, haves altsaa:

$$A = A'_{x_2} - A'_{x_1}. \tag{15}$$

For at kunne udnytte denne Ligning maa man nu bemærke, at de Opløsninger, der her er Tale om, ikke kan opbygges ved Hjælp af positive Mængder af S_1. Da den Opløsning, som faas af $(1-x)H_2O + xS_2$ ved Mætning med Dobbeltsalt, er identisk med den, der dannes ved, at man mætter $(1-x)H_2O$ med Dobbeltsalt og derefter fjerner xS_1, kan man formelt tænke sig Opløsningen opbygget ved Hjælp af negative Mængder af S_1, saaledes at Sammensætningen, bortset fra Dobbeltsaltet, kan skrives $-xS_1 + (1-x)H_2O$. Ligning (6) bliver i saa Fald forandret til:

$$-x\frac{dA'}{dx} + (1-x)\frac{dA_2}{dx} = 0, \tag{16}$$

eller

$$dA' = -\frac{1-x}{x} RT\, dlnp,$$

hvoraf ved Anvendelse af (15):

$$A = -RT\int_{x_1}^{x_2}\frac{1-x}{x}\, dlnp, \tag{17}$$

et Udtryk, som er identisk med (14).

Samme Udtryk faas ogsaa ved at bemærke, at der paa Grund af Mætning m. H. t. Dobbeltsalt maa gælde Relationen:

$$A' + A'' = \text{konstant},$$

eller

$$\frac{dA'}{dx} = -\frac{dA''}{dx}$$

Herigennem ses det at være berettiget at regne med negative

Koncentrationer, hvilket har nogen Betydning for det Tilfælde, at der optræder Kongruens.

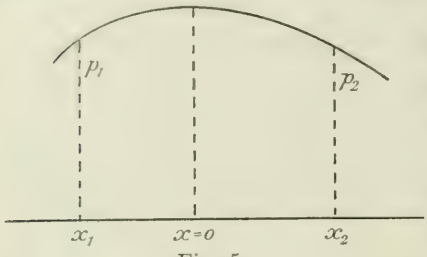


Fig. 5.

Dette Tilfælde er illustreret ved Damptryksdiagrammet Fig. 5. Punktet x_1 svarer til Punktet N i Fig. 2, Punktet x_2 til O. Som Abscisse er afsat x = Molekylbrøken for S_2, medens $1 - x$ er Molekylbrøken for Opløsningsmidlet. Ogsaa her er Dannelsesaffiniteten for Dobbeltsaltet udtrykt ved:

$$A = A''_{x_1} - A''_{x_2}.$$

eller

$$A = A'_{x_2} - A'_{x_1}.$$

Mellem $x = 0$ og x_2 er x positiv, mellem $x = 0$ og x_1 negativ. Da nu ifølge det foregaaende Ligning (6) gælder saavel for positive som for negative Værdier af x, saa faas ganske som i forrige Tilfælde ved Integration:

$$A = RT \int_{x_2}^{x_1} \frac{1-x}{x} \, dlnp \qquad (18)$$

Da Dobbeltsaltdannelsen ogsaa kan tænkes at foregaa ved, at man fører eet Molekyle S_2 fra x_2 til $x = 0$ og eet Molekyle S_1 fra x_1 til $x = 0$, kan man som Udtryk for Dannelsesaffiniteten ogsaa opskrive Summen af de til disse to Overføringer svarende Affiniteter:

$$A = RT \int_{x_2}^{0} \frac{1-x}{x} \, dlnp + RT \int_{x_1}^{0} - \frac{1-x}{x} \, dlnp$$

hvilket Udtryk er identisk med (18).

De her opstillede Udtryk for Arbejdet ved Overføring fra

x_2 til x_1 indeholder en Bestemmelse af Damptrykkurvens Form i Punktet $x = 0$. Sætter vi nemlig:

$$lnp = \alpha + \beta x + \gamma x^2 + \ldots,$$

hvoraf:

$$dlnp = \beta dx + 2\gamma x dx + \ldots.$$

og

$$A = RT \int_{x_2}^{x_1} [2\gamma - \beta + \frac{\beta}{x} - 2\gamma x \ldots.] dx$$

eller

$$A = RT\beta ln \frac{x_1}{x_2} + \ldots.,$$

saa ses det, at en endelig Værdi for Koefficienten β giver en uendelig Værdi for A. Folgelig er $\beta = 0$, og Damptrykkurven har i Punktet $x = 0$ en vandret Tangent. Det samme er naturligvis ogsaa Tilfældet ved $x = 0$ i Fig. 3, altsaa i Tilfælde af Inkongruens. Dette er en afgorende Forskel paa de iovrigt overensstemmende Diagrammer i Fig. 2 og Fig. 3.

4. Reciproke Saltpar.

a. Grafisk Fremstilling af Ligevægten i et System af reciproke Saltpar. Til Anskueliggorelse af de ved Opløsningen af reciproke Saltpar optrædende Ligevægte benyttes bedst den af JÄNECKE[1] angivne Methode. Ved denne fremstiller Abscissen Forholdet imellem Mængderne af de to Kationer, Ordinaten Forholdet imellem Mængderne af de to Anioner, som er tilstede i en vis Vandmængde. Diagrammet bliver herved et Kvadrat, som vist i Fig. 6. De fire Vinkelspidser i dette Kvadrat svarer til Mætning med hver af de fire Salte i ren Opløsning, f. Eks. Saltene KCl (1), NaCl (2), $NaNO_3$ (3) og KNO_3 (4). I hver af Siderne findes et Punkt, svarende til Mætning med de to Salte, der repræsenteres af Sidens Endepunkter. Fra disse Punkter udgaar Ligevægtskurverne. Saaledes udgaar der fra (12), der svarer til Mætning

[1] Zeitschr. f. anorganische Chemie 51 (1908), 71 (1911), 1.

m. H. t. KCl og NaCl en Kurve, som viser Sammensætningen af Opløsningen, idet der til (12) sættes Nitrat. Om dette tilsættes som Kaliumsalt eller Natriumsalt er ligegyldigt, der vil paa Grund af indtrædende Omsætning (ved Tilsætning af $NaNO_3$) altid opnaas samme Ligevægt. Er Nitrat tilsat i tilstrækkelig Mængde, bliver Opløsningen mættet m. H. t. KNO_3, og vi har da Mætning m. H. t. tre Salte: Punkt (412). Samme Punkt kan naturligvis naas fra (41) ved Tilsætning af Natriumsalt, og paa analog Maade opstaar Punkt (234).

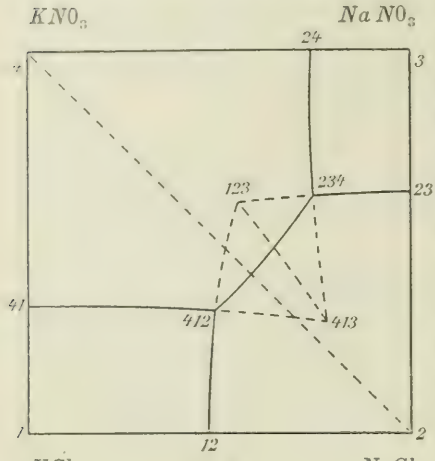


Fig. 6.

De i Diagrammet indtegnede 4 Kurver, hvis Endepunkter ligger i Kvadratsiderne, svarer altsaa til Opløsninger, der er mættede m. H. t. to Salte. Men paa samme Maade er Punkt (412) og Punkt (234) forbundne ved en Kurve, der svarer til Mætning m. H. t. de to Salte, som er fælles for de to Salttriader i Kurvens Endepunkter, altsaa (2) og (4), Natriumklorid og Kaliumnitrat. Hermed er Diagrammets stabile Del bragt til Afslutning.

Ved Forlængelse af de fra (12), (23), (34) og (41) udgaaende Kurver udover Triadepunkterne fremkommer instabile Kurver. Saaledes vil Kurvestykket (412)—(123) svare til Opløsninger, der er overmættede m. H. t. Kaliumnitrat, da Mætning m. H. t. dette Salt var opnaaet i Punktet (412) ved voksende Mængder af KNO_3 langs Kurven (12)—(412). Disse instabile Kurver, hvormed den af JÄNECKE givne Fremstilling kan suppleres, er i Figuren punkterede. Specielt bemærkes de

to instabile Triadepunkter (123) og (413) og disse Punkters instabile Forbindelseslinie, der svarer til Mætning m. H. t. Saltparret (13).

Af denne Fremstilling fremgaar altsaa de reciproke Saltpars Stabilitet. Efter Reaktionsskemaet:

$$\underset{(1)}{KCl} + \underset{(3)}{NaNO_3} \rightleftarrows \underset{(2)}{NaCl} + \underset{(4)}{KNO_3}$$

er kun eet af disse Systemer stabilt ved en bestemt Temperatur (VAN'T HOFF), og Diagrammet viser, at det stabile System her er Systemet (2) + (4), Natriumklorid + Kaliumnitrat.

Saaledes som de stabile Triadepunkter (412) og (234) er beliggende i Diagrammet, maa de tilsvarende mættede Opløsninger være kongruent mættede, idet de kan opbygges af de Salte, hvormed de er i Ligevægt. Ved Ændring af Temperaturen vil i AlmindelighedTriadepunkterne forskydes, og det er da muligt, at en saadan Forskydning fører til Inkongruens, saaledes som vist paa Fig. 7. Medens før Punkt (412) var beliggende i Trekanten (4)(1)(2), hvilket betyder, at Opløsningen kunde opbygges af disse 3 Stoffer, saa er nu Punktet (412) rykket ind i Trekanten (2)(3)(4), saa at den tilsvarende Oplosning nu ikke længere kan opbygges af de tre Stoffer, hvormed denne Opløsning er i Ligevægt.

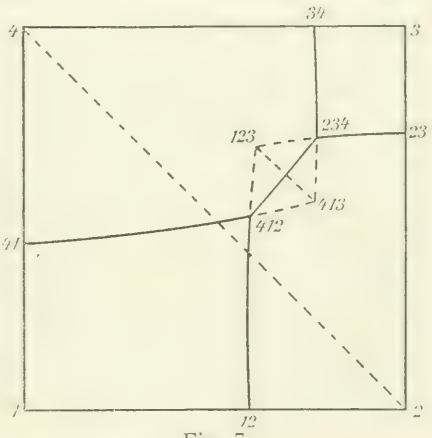


Fig. 7.

Den Oplosning, som er i Ligevægt med de tre Salte i Triadepunktet (412), kan kun opbygges af positive Mængder af (4), (2) og (3), og hvis det stabile Saltpar (2) + (4) overhældes

med Opløsningsmiddel, vil der derfor foregaa en Udskillelse af (1) i fast Tilstand.

Ved fortsat Temperaturændring vil de 4 Triadepunkter nærme sig mere og mere til hinanden og tilsidst falde sammen. Alle 4 Salte kan da koeksistere, de to Saltpar har samme Stabilitet. Systemet har naaet Omdannelsestemperaturen. Ved yderligere Temperaturændring skifter Stabiliteten, Triaderne (123) og (413) bliver bestandige, idet der først indtræder Inkongruens og senere, naar Tempertuaren vedblivende ændres i samme Retning, Kongruens.

b. Affinitetsberegningen. Ligesom ved Dobbeltsaltdannelsen er Tilfældet Inkongruens det simpleste for Affinitetsberegningen. Vi betragter derfor først Diagrammet Fig. 8 som fremstiller Sammenhængen mellem Damptryk og Koncentration i dette Tilfælde. Koncentrationen x er atter beregnet som Molekylbrøken af det konstituerende Salt, der ikke er tilstede i fast Form, her altsaa Salt (3), Natriumnitrat, medens $1 - x$ er Vandets Molkylebrøk. Opløsningerne er overalt mættede med det stabile Saltsystem (2) + (4), Natriumklorid + Kaliumnitrat. Vi vil nu se, hvorledes den Omdannelse:

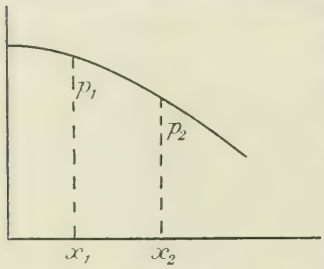


Fig. 8.

$$KCl + NaNO_3 \rightarrow NaCl + KNO_3,$$

hvis Affinitet søges, lader sig iværksætte.

Fremgangsmaaden er i Virkeligheden ganske analog med den fra Dobbeltsaltdannelsen anvendte. Fra Triadeopløsningen (234), som er mættet med NaCl, KNO_3 og $NaNO_3$, og hvis Koncentration er x_2 (Fig. 8 og Fig. 9), føres et Molekyle Natriumnitrat til Triadeopløsningen (412), som er mættet med NaCl, KNO_3 og KCl. Denne Overføring ledsages i x_2 af en

Opløsningsproces, idet eet Molekyle $NaNO_3$ gaar fra fast Form over i Opløsningen, medens der i x_1, hvor $NaNO_3$-Potentialet har en bestemt, til Ligevægten imellem de 4 Salte svarende Værdi, ved Tilførsel af $NaNO_3$ maa foregaa en Omsætning:

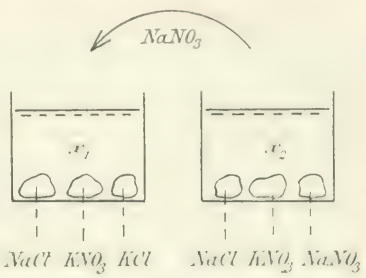


Fig. 9.

$$NaNO_3 + KCl \rightarrow NaCl + KNO_3,$$

saaledes, at Kaliumkloridet, idet det forbruges fra Opløsningen erstattes ved Genopløsning af fast Salt, og idet de dannede Mængder af de stabile Salte udfældes i fast Form. Med andre Ord: Overforingen af eet Molekyle $NaNO_3$ fra x_2 til x_1 er ensbetydende med Forløbet af den ovenstaaende Proces, hvor alle Salte indgaar i fast Tilstand, medens Opløsningerne ikke undergaar nogen Forandring, og Arbejdet ved denne Overforing er derfor identisk med den søgte Affinitet for den krystallinske Omdannelse mellem de reciproke Saltpar.

Da Opløsningerne mellem x_1 og x_2 overalt er mættet med det stabile Saltpar og yderligere kun indeholder $NaNO_3$ og Vand som konstituerende Bestanddele, kan ifølge den i § 1 opstillede Theori Ligning (6) her bringes i Anvendelse, og man faar da ved de samme Operationer som under Dobbeltsaltdannelsen sluttelig:

$$A = A''_{x_1} - A''_{x_2}$$

eller:

$$A = RT \int_{x_2}^{x_1} \frac{1-x}{x} d\ln p, \qquad (19)$$

identisk med (14). Til Bestemmelse af Omdannelsesaffiniteten ved reciproke Saltpar kræves altsaa alene Kendskab til Damptrykkurven imellem de to Triadepunkter.

Ligesom i det foregaaende Afsnit kan man ogsaa her benytte Overføring af den ikke konstituerende Bestanddel (KCl), idet der regnes med negative Koncentrationer. Det ses paa samme Maade som tidligere, at Koncentrationen af Salt (1) og Salt (3) i Opløsninger, der er mættede med det stabile Saltsystem, maa regnes ligestore med modsat Fortegn.

Ved Hjælp af denne Betragtning bliver vi ogsaa hurtig færdig med Tilfældet Kongruens. Formel (19) maa gælde uafhængig af Fortegnet for x. Integrationen kan da foretages fra x_2 til x_1 ogsaa i det Tilfælde, at disse to Punkter ligger i hver sin af Diagrammets to Trekanter, idet da f. Eks. x_1 har numerisk samme Værdi som Koncentrationen af Salt (1), men med negativt Fortegn. Analogien med Dobbeltsaltdannelsen er imidlertid saa stor, at dette ikke behøver at demonstreres yderligere, ligesom ogsaa den der opstillede Sætning, at Damptrykkurven har Maximum for $x = 0$, umiddelbart ses at have Gyldighed for reciproke Saltpar. Punktet $x = 0$ svarer her til Triadekurvens ((412)—(234)) Skæringspunkt med den punkterede Diagonal (Fig. 6 og Fig. 7).

Derimod skal her tilføjes et Par Bemærkninger om det Tilfælde, at der ved Fremstillingen af de til disse Maalinger fornødne Saltblandinger dannes faste Dobbeltsalte som stabile Bundstoffer. Ligevægtsdiagrammet kan da antage een af de i Fig. 10—12 angivne Former. De 2 reciproke Saltpar er $A + C$ og $D + B$. Vi antager, at der eksisterer et Dobbeltsalt af Sammensætningen AB. Betydningen af Kurverne er den, at hver Kurve svarer til Mætning med de to Salte, hvis Omraader de adskiller. Be-

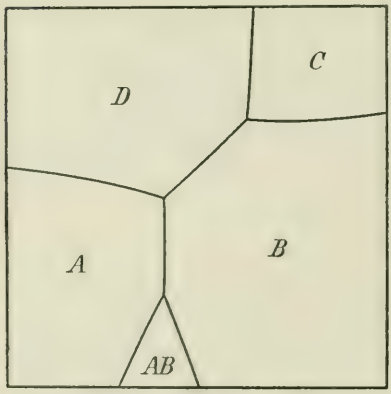


Fig. 10.

tragter vi først Fig. 11, saa ser vi, at en Overførelse af C fra Punkt 1 til Punkt 2 frembringer Processen[1]:

$$C + AB \rightarrow D + 2B,$$

og at en Overføring af C fra 1 til 3 frembringer Processen:

$$C + 2A \rightarrow D + AB.$$

Ved Addition fremkommer:

$$2A + 2C \rightarrow 2B + 2D,$$

altsaa den søgte Proces, hvis Affinitet saaledes kan findes, idet de to Overføringsarbejder beregnes paa sædvanlig Maade i Overensstemmelse med det foregaaende.

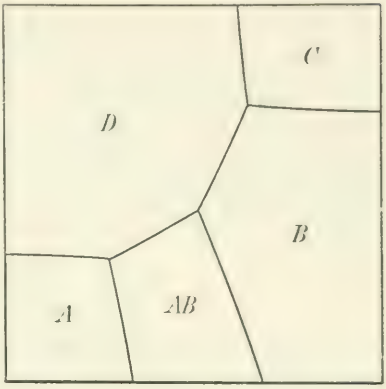


Fig. 11.

Er Ligevægtsforholdene fremstillet ved Fig. 12, kan man overføre B fra 1 til 2, hvorved Processen:

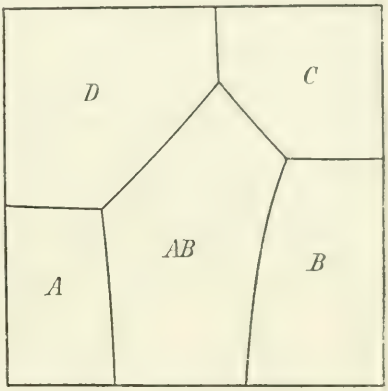


Fig. 12.

$$2B + D \rightarrow AB + C$$

forløber, og derefter C fra 2 til 3, hvorved Processen:

$$C + 2A \rightarrow AB + D$$

forløber. Ved Subtraktion faas atter:

$$2A + 2C \rightarrow 2B + 2D,$$

hvis Affinitet saaledes er bestemt.

Hvad Fig. 10 angaar, saa er en Kurvebeliggenhed som her fremstillet kun mulig ved Tilstedeværelse af Hydrater. Som

[1] Punkterne 1, 2 og 3 i Fig. 11 og Fig. 12 er de 3 Triadepunkter i Rækkefølge fra højre til venstre.

vist ved Omtalen af den allotrope Omdannelse, vil iøvrigt Dannelsen af Hydrater ikke have nogen væsentlig Indflydelse paa Anvendeligheden af de her omtalte Methoder, men da den Endring, som Fremgangsmaaden i saa Fald undergaar, er principielt meget simpel, skal disse Forhold her ikke behandles videre.

II. Verifikation.

1. Den allotrope Omdannelse.

De i Literaturen foreliggende Data, hvorved en Prøvelse af Formel (11) kunde foretages, er yderst faa, hvilket ikke kan undre, da der til Anvendelse af Formlen kræves Kendskab til Damptrykket af instabile Opløsninger og yderligere for Verifikationen ad anden Vej Kendskab til Omdannelsesaffiniteten. Tal, der — deres Rigtighed forudsat — kan anvendes hertil foreligger i Roozeboom's[1] Undersøgelser over Hydratet $CaCl_2.4H_2O$, der foreligger i to Modifikationer, en stabil α-Modifikation og en instabil β-Modifikation.

Efter Roozeboom gælder følgende Data for de m. H. t. de to Former af Tetrahydratet mættede Opløsninger ved $t = 20°$:

Tabel 1.

	n	p
α	6,78	4,744
β	5,90	3,564

Her betyder n Antallet af Vandmolekyler pr. Molekyle $CaCl_2$ i den mættede Opløsning og p Damptrykket i mm Hg.

For at kunne anvende Formel (11):

$$A = RT \int_{x_2}^{x_1} \frac{1-x}{x} d\ln p$$

maa man kende Afhængigheden imellem x og p. Maalingen herover i det paagældende Koncentrationsinterval foreligger ikke, men man kan til en tilnærmet Bestemmelse af A antage,

[1] Zeitschrift f. physikalische Chemie 4, 31. (1889).

at $^{dlnp}/_{dn}$ er konstant imellem de to Koncentrationsgrænser $n_1 = 6{,}78$ og $n_2 = 5{,}90$. Man finder da:

$$\frac{dlog^{10} p}{dn} = \frac{0{,}6761 - 0{,}5519}{0{,}88} = 0{,}141$$

Idet vi betragter Opløsningerne opbyggede af de to Komponenter $CaCl_2.4H_2O$ og H_2O saaledes, at Sammensætningen er $CaCl_2.4H_2O + \nu H_2O$, bliver:

$$\nu = \frac{1-x}{x},$$

$$\frac{dlog^{10} p}{d\nu} = 0{,}141,$$

og følgelig:

$$A = RT \int_{\nu_2}^{\nu_1} \nu \frac{dlnp}{dv} \cdot d\nu,$$

eller:

$$A = 4{,}571 \,.\, 293 \,.\, 0{,}141 \,.\, {}^1/_2 \,(\nu_1^2 - \nu_2^2)$$

Indsættes her $\nu_1 = n_1 - 4 = 2{,}78$ og $\nu_2 = n_2 - 4 = 1{,}90$ faas:

$$A_{20^\circ} = 390 \text{ kal.}$$

I Roozeboom's Afhandling findes nu tillige opført Damptrykkene i de to Systemer Hexahydrat + α- og Hexahydrat + β-Tetrahydrat. De anførte Tal er ved 20° henholdsvis: 3,78 og 3,15 mm Hg. Da Omdannelsen af α-Modifikationen til β-Modifikationen kan iværksættes ved Overdestillation af 2 Molekyler Vand fra Hexahydrat + α-Tetrahydrat til Hexahydrat + β-Tetrahydrat, maa Omdannelsesaffiniteten ogsaa kunne udtrykkes ved:

$$A_{20} = 2\,RT\,ln\,\frac{378}{315},$$

eller:

$$A_{20} = 212 \text{ kal.}$$

At denne Værdi passer daarlig med den ovenfor fundne,

kan skyldes to Ting. Dels er den gjorte Antagelse: $^{dlnp}/_{dn}$ = konstant ikke tilstrækkelig opfyldt, eller ogsaa er de benyttede Data unøjagtige. Fejlen vil her sikkert i første Linie falde paa Bestemmelserne af de faste Saltsystemers Damptryk, hvis Nøjagtighed ogsaa fra anden Side[1] er bleven draget i Tvivl.

2. Dobbeltsaltdannelsen.

Af det til Beregning af Affiniteten ved Dobbeltsaltdannelse ligeledes kun sparsomt forhaandenværende Materiale kan anvendes nogle af van't Hoff's Undersøgelser over de oceanitiske Saltaflejringer, som tillader en Beregning af Affiniteten ved Dannelse af Karnallit:

$$KCl + MgCl_2.6H_2O \rightarrow KCl.MgCl_2.6H_2O$$

og af Schönit:

$$K_2SO_4 + MgSO_4.6H_2O \rightarrow K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O.$$

De van't Hoff'ske Undersøgelser omfatter Ligevægtsbestemmelse og Damptrykmaaling i Systemet af reciproke Saltpar: $KCl + MgSO_4$ og $K_2SO_4 + MgCl_2$, med og uden Tilsætning af Natriumklorid.[2]

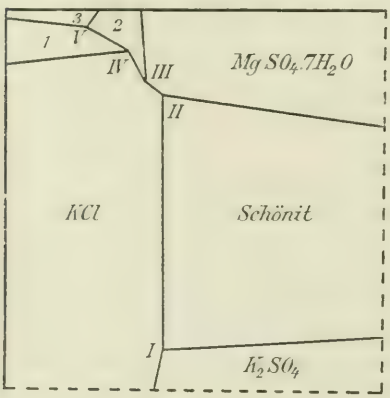


Fig. 13.

1 er Omraadet for Karnallit.
2 » » » $MgSO_4.6H_2O$.
3 » » » $MgCl_2.6H_2O$.

Netop paa Grund af den i disse Systemer indtrædende Dannelse af en Række Dobbeltsalte er de paagældende Ligevægtsdiagrammer af mere indviklet Natur end de i det theoretiske Afsnit behandlede, hvori højst eet Dobbeltsalt

[1] Müller-Engbach, Zeitschrift f. physikalische Chemie 21, 549 (1896).

[2] van't Hoff: Zur Bildung der ozeanitischen Salzablagerungen, Braunschweig 1905. van't Hoff og Donnan, Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss. 1897, 1146. van't Hoff og Euler-Chelpin, ibid. 1900, 1018.

var tænkt eksisterende i et System af reciproke Saltpar. I Princippet berøres imidlertid Affinitetsbestemmelsen ikke af Diagrammets mere komplicerede Natur.

Af de foreliggende Ligevægtsbestemmelser er det i hosstaaende Fig. 13 fremstillede JÄNECKE-Diagram beregnet. De af VAN'T HOFF angivne Data for Opløselighed og Damptryk er anført i Tabel 2. Tallene i de 4 første Kolonner angiver Antallet af Molekyler af de 4 Salte i 1000 Molekyler Vand, for de Opløsninger, som er i Ligevægt ved 25° med de i den tilsvarende vandrette Række anførte Saltblandinger. I sidste Kolonne er anført Damptrykkene i mm Olie.

Tabel 2.

Bundstoffer:	K_2Cl_2	K_2SO_4	$MgSO_4$	$MgCl_2$	*p*
KCl, K_2SO_4	42	1,5	»	»	285
K_2SO_4, Schönit.....	»	16	22	»	323
Schönit, $MgSO_4.7H_2O$...	»	14	38	»	305
$MgSO_4.7H_2O$, $MgSO_4.6H_2O$	»	»	15	73	
$MgSO_4.6H_2O$, $MgCl_2.6H_2O$	»	»	14	104	112
$MgCl_2.6H_2O$, Karnallit..	1	»	»	105	114
Karnallit, KCl	5,5	»	»	72,5	189
I. KCl, K_2SO_4, Schönit....	25	»	11	21	269
II. KCl, Schönit, $MgSO_4.7H_2O$	9	»	16	55	204
III. KCl, $MgSO_4.7H_2O$, $MgSO_4.6H_2O$	8	»	15	62	180
IV. KCl, $MgSO_4.6H_2O$, Karnallit	4,5	»	13,5	70	179
V. $MgSO_4.6H_2O$, Karnallit, $MgCl_2.6H_2O$	2	»	12	99	109

Alle disse Koncentrationer er nødvendige til Konstruktion af Diagrammet. For Affinitetsbestemmelsen har kun Triadepunkterne (i Tabellen og Diagrammet mærket med Tallene I—V) og de mellemliggende Opløsninger Betydning.

a. Karnallitdannelsen. Ved Bestemmelse af Karnal-

litdannelsens Affinitet er det Triadepunkterne IV og V, der skal anvendes, idet Dobbeltsaltdannelsen jo aabenbart finder Sted, naar $MgCl_2.6H_2O$ føres fra V til IV, eller KCl føres i modsat Retning. Begge de paagældende Punkter saavel som de mellemliggende Opløsninger er, saaledes som det kræves af Bestemmelsens Princip ifølge det theoretiske Afsnit, mættede med Dobbeltsaltet Karnallit, men tillige med $MgSO_4.6H_2O$. Dette er en Komplikation af Diagrammet, men er jo ifølge Theorien uden Indflydelse paa Affinitetsbestemmelsens Princip eller Udførelse.

Skal man nu til Anvendelse af Ligning (11) foretage en Koncentrationsberegning, saa sker dette ifølge Theorien ved at tænke fjernet fra Opløsningen alt Salt, med hvilket der hersker Mætningsligevægt. De to Opløsningers Sammensætning er følgende:

$$(IV) = 1000\ H_2O + 4{,}5\ K_2Cl_2 + 13{,}5\ MgSO_4 + 70\ MgCl_2$$
$$(V) = 1000\ H_2O + 2\ K_2Cl_2 + 12\ MgSO_4 + 99\ MgCl_2$$

men dette er ensbetydende med:

$$(IV) = 865\ H_2O + 13{,}5\ MgSO_4.6H_2O + 9\ KCl.MgCl_2.6H_2O + 61\ MgCl_2$$
$$(V) = 904\ H_2O + 12\ MgSO_4.6H_2O + 4\ KCl\,.\,MgCl_2.6H_2O + 95\ MgCl_2.$$

Kaldes Antallet af Vandmolekyler pr. Molekyle $MgCl_2$ i Opløsning (IV) og Opløsning (V) henholdsvis n_1 og n_2, faas altsaa følgende effektive Koncentrationer:

$$n_1 = \frac{865}{61} = 14{,}2,$$

$$n_2 = \frac{904}{95} = 9{,}5,$$

og da man simplest opfatter Opløsningen som sammensat af $MgCl_2.6H_2O + \nu H_2O$, bliver:

$$\nu_1 = 8{,}2$$
$$\nu_2 = 3{,}5.$$

Mellem disse Grænser skal altsaa Integrationen:

$$A = RT \int_{\nu_2}^{\nu_1} \nu \frac{d \ln p}{d\nu} \cdot d\nu.$$

udføres til Bestemmelse af den søgte Affinitet.

Antager vi nu ogsaa her, at $^{d \ln p}/_{d\nu}$ kan sættes konstant i dette Interval, faas, idet:

$$p_1 = 179, \qquad \log^{10} p_1 = 2{,}253,$$
$$p_2 = 109, \qquad \log^{10} p_2 = 2{,}037,$$

følgende Værdi for Koefficienten:

$$\frac{d \log^{10} p}{d\nu} = 0{,}0460,$$

og saaledes:

$$A = RT \,.\, 0{,}0230\ (\nu_1^2 - \nu_2^2),$$

eller:

$$A_{25} = 1720 \text{ kal.}$$

Dette Tal repræsenterer altsaa Dannelsesaffiniteten for Karnallit efter Skemaet:

$$KCl + MgCl_2.6H_2O \rightarrow KCl.MgCl_2.6H_2O$$

ved 25°.

En Kontrol for Rigtigheden af dette Resultat kan faas ved Anvendelse af det ovenfor omtalte Diagram, som fremstiller samme System ved Nærværelse af Natriumklorid i fast Tilstand. Dette Diagram er langt mere kompliceret end det foregaaende, og der optræder et stort Antal Dobbeltsalte heri. Det er dog overflødigt at gaa nærmere ind herpaa, da alene de til

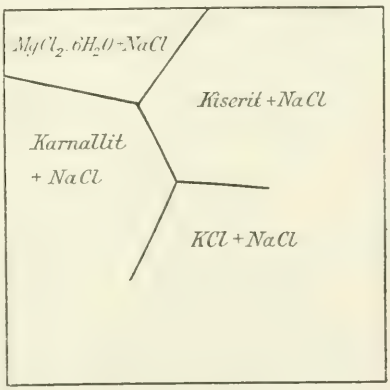


Fig. 14.

Punkt IV og V i Fig. 13 svarende Punkter har Betydning for Karnallitdannelsen. I Fig. 14 er fremstillet skematisk den paagældende Del af Diagrammet og i Tabel 3 de tilsvarende Data.

Tabel 3.

Bundstoffer:	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	K_2SO_4	p
I. NaCl, KCl, Karnallit, Kieserit	2	12	86,5	5	»	183,6
II. NaCl, $MgCl_2.6H_2O$, Karnallit, Kieserit	1	2	116	1	»	101,7

Tallene, der gælder for Forsøgstemperaturen 83°, har her samme Betydning som i Tabel 2. p er angivet i mm Hg.

De to Opløsninger har altsaa følgende Sammensætning:

$$(I) = 1000\ H_2O + 2\ Na_2Cl_2 + 12\ K_2Cl_2 + 86{,}5\ MgCl_2 + 5\ MgSO_4$$

$$(II) = 1000\ H_2O + Na_2Cl_2 + 2\ K_2Cl_2 + 116\ MgCl_2 + MgSO_4$$

eller:

$$(I) = 851\ H_2O + 2\ Na_2Cl_2 + 5\ MgSO_4 . H_2O + 24\ KCl . MgCl_2.6H_2O + 62{,}5\ MgCl_2$$

$$(II) = 975\ H_2O + Na_2Cl_2 + MgSO_4.H_2O + 4\ KCl.MgCl_2.6H_2O + 112\ MgCl_2.$$

Er Antallet af Vandmolekyler pr. Molekyle $MgCl_2$ i Opløsning (I) og Opløsning (II) henholdsvis n_1 og n_2, faas altsaa følgende Koncentrationer:

$$n_1 = \frac{851}{61{,}5} = 13{,}6$$

$$n_2 = \frac{975}{112} = 8{,}7$$

eller:

$$\nu_1 = 7{,}7$$

$$\nu_2 = 2{,}6$$

Sættes $dlnp/dv$ konstant, faas, idet

$$p_1 = 183{,}6, \quad \overset{10}{\log} p_1 = 2{,}264,$$

$$p_2 = 101{,}7, \quad \overset{10}{\log} p_2 = 2{,}007,$$

følgende Værdi for Koefficienten:

$$\frac{d\overset{1\,0}{lng}\, p}{dv'} = 0{,}0524,$$

og saaledes:

$$A = RT \,.\, 0{,}0262\,(\nu_1^2 - \nu_2^2)$$

eller:

$$A_{83} = 2150 \text{ kal.}$$

Sammenligning af de to Værdier ved $t = 25°$ og $t = 83°$ viser jo en betydelig Stigning i A med Temperaturen, en Stigning som sikkert er større end den virkelige. Beregningen lider imidlertid ligesom Beregningen i det foregaaende Afsnit under dobbelt Usikkerhed, dels m. H. t. det benyttede Talmateriale, dels — om end kun i ringe Grad — m. H. t. den ved Beregningen gjorte Antagelse: $dlnp/dv$ = konstant.

b. Schönitdannelsen. Til Beregning af Affiniteten benyttes Triadepunkterne I, II og III i Tabel 2 og Fig. 13. De paagældende Opløsningers Sammensætning er følgende:

(I) = 1000 H_2O + 25 K_2Cl_2 + 11 $MgSO_4$ + 21 $MgCl_2$
(II) = 1000 H_2O + 9 K_2Cl_2 + 16 $MgSO_4$ + 55 $MgCl_2$
(III) = 1000 H_2O + 9 K_2Cl_2 + 15 $MgSO_4$ + 62 $MgCl_2$.

Ligesom i det foregaaende Tilfælde skal man nu til Bestemmelse af de til Beregningen nødvendige Koncentrationer tænke sig disse Opløsninger opbyggede dels af de som Bundstoffer optrædende Salte, dels af eet af de Stoffer, ved hvis Overførelse fra et af Triadepunkterne til et andet af dem Schönitdannelsen foregaar. Dette Stof er enten K_2SO_4 eller $MgSO_4.6H_2O$; skal Mængden heraf være positiv, er Stoffet $MgSO_4.6H_2O$.

Beregningen giver følgende Sammensætning:

(I) = 46 K_2Cl_2 — 21 $K_2SO_4.MgSO_4$ + 53 $MgSO_4$ — 1000 H_2O
(II) = 64 K_2Cl_2 — 55 $K_2SO_4.MgSO_4$ + 126 $MgSO_4$ + 1000 H_4O
(III) = 70 K_2Cl_2 — 62 $K_2SO_4.MgSO_4$ + 139 $MgSO_4$ + 1000 H_2O

eller:

$$(I) = 46\ K_2Cl_2 - 21\ K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O + 53\ MgSO_4.6H_2O + 808\ H_2O$$

$$(II) = 64\ K_2Cl_2 - 55\ K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O + 126\ MgSO_4.6H_2O + 574\ H_2O$$

$$(III) = 70\ K_2Cl_2 - 62\ K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O + 139\ MgSO_4.6H_2O + 538\ H_2O,$$

hvorefter den effektive Koncentration, beregnet af Sammensætningen $MgSO_4.6H_2O + \nu H_2O$ for henholdsvis (I), (II) og (III), bliver:

$$\nu_1 = {}^{808}/_{53} = 15{,}25,$$
$$\nu_2 = {}^{574}/_{126} = 4{,}56,$$
$$\nu_3 = {}^{538}/_{139} = 3{,}87.$$

Idet nu:

$$p_1 = 269, \quad \overset{10}{\log}\, p_1 = 2{,}428,$$
$$p_2 = 204, \quad \overset{10}{\log}\, p_1 = 2{,}310,$$
$$p_3 = 180, \quad \overset{10}{\log}\, p_3 = 2{,}255,$$

bliver:

$$\frac{d\log p}{d\nu} = 0{,}0110, \text{ (mellem I og II)}$$

$$\frac{d\log p}{d\nu} = 0{,}080, \text{ (mellem II og III).}$$

Indføres disse Koefficienter i (11) og integreres, faas:

$$A_{I-II} = 1580 \text{ kal.},$$
$$A_{II-III} = 320 \text{ kal.},$$

eller:

$$A_{25} = 1900 \text{ kal.}$$

Dette er altsaa Affiniteten ved Schönitdannelsen efter Skemaet:

$$K_2SO_4 + MgSO_4.6H_2O \rightarrow K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$$

ved 25°. En Kontrol af Tallet ved Hjælp af de med Natriumklorid ved 83° mættede Systemer, kan ikke — saaledes som

ved Karnallitdannelsen — foretages, da Kaliumsulfat paa Grund af Glaseritdannelse ikke forekommer som Bundstof i disse Systemer.

Som man ser, er Affiniteten ved Dannelsen af Karnallit og Schönit nogenlunde ligestore.

3. Reciproke Saltpar.

Medens der i det foregaaende har været Tale om Anvendelser af Formel (11) paa Tilfælde, ved hvilke der paa Grund af Talmaterialets Utilstrækkelighed kun har kunnet opnaas en nogenlunde tilnærmet Bestemmelse af Affiniteten, har jeg til Undersøgelse af Formlens Anvendelighed ved Omsætninger af reciproke Saltpar anstillet Maalinger, der har givet de nødvendige Data til en skarp Verifikation. De to maalte Processer er Omsætningen imellem Alkalinitrat og -klorat:

$$KNO_3 + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + NaNO_3,$$

og mellem Alkaliklorid og -nitrat:

$$KCl + NaNO_3 \rightarrow KNO_3 + NaCl,$$

begge ved Temperaturen 16°,39 efter Brintthermometerskalaen.

a. Den experimentelle Methodes Princip. Vi betragter Omsætningen:

$$S_1 + S_3 \rightarrow S_2 + S_4$$

og antager Tilfældet Inkongruens, saaledes som det er fremstillet paa Fig. 7. Til Anvendelse af Formel (19) kræves Kendskab til Afhængigheden mellem Damptryk og den effektive Koncentration n eller x, idet Opløsningen har Sammensætningen:

$[S_3 + n H_2O]$, mættet med det stabile System $[S_2 + S_4]$

eller:

$[xS_3 + (1-x) H_2O]$, mættet med det stabile System $[S_2 + S_4]$.

Til Bestemmelse heraf sammenblandes S_3 og Vand i veks-

lende Mængde under Tilsætning af Overskud af S_2 og S_4, hvorefter de optrædende Damptryk efter Ligevægtsindstillingen maales. Resultatet af disse Maalinger vil da grafisk kunne fremstilles ved den paa Fig. 15 angivne Kurve, hvor Ordinaten er det maalte Damptryk, Abscissen den effektive, af det synthetiske Blandingsforhold beregnede S_3-Koncentration i x-Skalaen.

Det vandrette Stykke AB, langs hvilket Damptrykket er uafhængigt af den tilsatte S_3-Mængde, svarer til Opløsningen, som foruden med det stabile System ogsaa er mættede med S_1. Paa Grund af Inkongruensen vil nemlig $S_2 + S_4$ ved Tilsætning af Vand eller svage S_3-Opløsninger udskille S_1, idet der i Opløsningen dannes den tilsvarende Mængde S_3. Jo større S_3-Koncentrationen er, desto ringere vil denne Omsætningstendens være, og naar Punktet B er naaet ved Koncentrationen x_1, er den ophørt. Ved voksende Mængder af S_3 synker nu Damptrykket indtil Punkt C, hvor Vædsken er mættet med S_3. Tilsættes nu yderligere S_3, er Vædsken stadig mættet hermed og Koncentration og Damptryk derfor uforanderlige, svarende til det vandrette Kurvestykke CD.

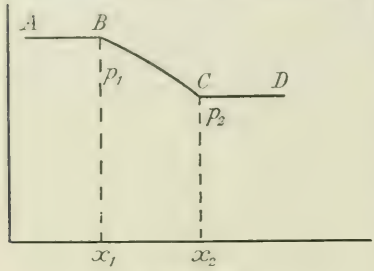


Fig. 15.

Man faar saaledes ved denne Fremgangsmaade Damptrykkurven bestemt, altsaa Funktionen $^{dlnp}/_{dx}$ i Afhængighed af x og tillige — ved de paa den empiriske Damptrykkurve optrædende Knæk — de to Integrationsgrænser x_1 og x_2, hvorefter de nødvendige Data til Anvendelse af Formel (19):

$$A = RT \int_{x_2}^{x_1} \frac{1-x}{x}\, dlnp$$

er tilvejebragte.

Antager vi Tilfældet Kongruens, saaledes som fremstillet i Fig. 6, vil vi iøvrigt paa samme Maade som ovenfor ved Anvendelse af S_3 og S_1 som konstituerende Komponenter faa fremstillet Damptrykkurvens to tilsvarende Stykker, som ifølge Theorien S. 18 modes kontinuerligt i et Maximum, som svarer til Mætning med det stabile System alene. Paa Fig. 16 er Damptrykkurven for dette Tilfælde fremstillet. Stykket AB svarer til Mætning med S_1, Stykket DE til Mætning med S_3, C er Maximum. Integrationen foretages imellem Grænserne x_1 og x_2, idet x_1 her er negativ. Naturligvis kan ogsaa Integrationen foretages for de to Kurvegrene hver for sig, hvis dette rent aritmetisk paa Grund af Kurvernes Form viser sig hensigtsmæssigt.

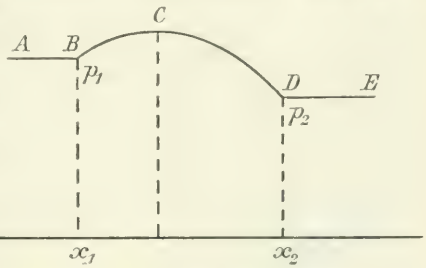


Fig. 16.

Til Afgørelse af, om der i et givet System af reciproke Saltpar foreligger Kongruens eller Inkongruens, kan man lettest maale Damptrykket af de mættede Opløsninger:

$$S_2 + S_4,\ (p_2)$$
$$S_2 + S_4 + S_1,\ (p_1)$$
$$S_2 + S_4 + S_3\ (p_3).$$

Er de tilsvarende Damptryk p_2, p_1 og p_3, og er $p_2 > p_1$ og $p_2 > p_3$, saa foreligger der Kongruens. Findes derimod $p_2 = p_1$ eller $p_2 = p_3$, foreligger der Inkongruens, idet det stabile System udskiller henholdsvis S_1 og S_3 i fast Tilstand.

b. Maalingernes Teknik. Til Damptryksmaalingerne benyttedes et Apparat, som er afbildet i Fig. 17. B_1 og B_2 er to Glasbeholdere, hvori forefindes de Blandinger, hvis Damptryk skal maales. Disse Beholdere er ved Tilslibninger forbundne med de ca. 1 m lange Glasrør H_1 og H_2, der er fast-

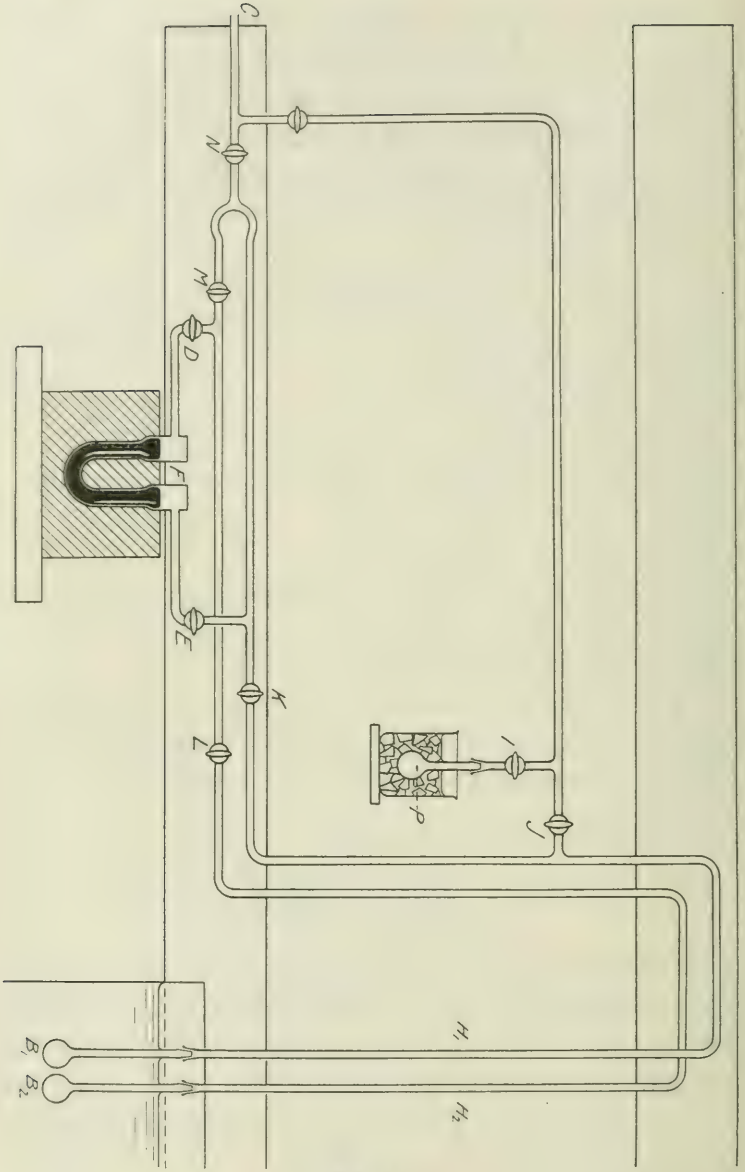


Fig. 17.

gjorte foroven, og som er tilstrækkelig elastiske til at kunne taale en betydelig Bøjning, saaledes at B_1 og B_2, der befinder

sig i Thermostat, ved en Motoranordning kan sættes i en hurtig frem- og tilbagegaaende Bevægelse, hvorved Temperatur- og Ligevægtsindstilling af de indeholdte Blandinger bringes til at foregaa hurtig. C forer til GAEDE-Pumpen. Hanerne D og E til de to Grene af Kviksølvmanometeret F. Dette er monteret i en svær Jernklods, der hviler paa et ikke rystende Underlag. Aflæsningen sker ved Hjælp af K. PRYTZ's optiske Kontaktmethode[1], der tillader en Nøjagtighed af ca. 0,001 mm. Alle Forsøgene gik ud paa Bestemmelse af Damptryksdifferenser, idet der i den ene af de to Beholdere enten var rent Vand eller en konstant, mættet Opløsning.

Bestemmelserne udføres paa den Maade, at først C, medens alle Apparatets Haner er aabne, sættes i Forbindelse med Pumpen. Herved fordrives al Luft af den fra Opløsningerne udviklede Vanddamp, og Pumpningen fortsættes, for at ogsaa Opløsningen kan blive fuldstændig luftfri, saalænge, at adskillige Gram Vand er fordampet. Dernæst lukkes Hanerne J, K og L, og Manometerets Nulstilling aflæses. Nu lukkes Hanen N, medens een af Hanerne K eller L, f. Eks. K aabnes. Damp fra B_1 staar da over begge Kviksølvoverflader, og Nulstillingen aflæses atter. Derefter lukkes M, og L aabnes, hvorved Manometeret gør et Udslag, som svarer til Damptryksdifferensen imellem de to Opløsninger, og som aflæses nøjagtig, naar Indstillingen er bleven konstant.

Forsøget gentages, efter at den i Rørene staaende Damp er udpumpet, ved at Hanen N er aabnet et Øjeblik. Hvis Ligevægt er opnaaet i de to Opløsninger, faas da samme Resultat.

Fordelen ved dette Apparat ligger nu bl. a. deri, at Fremstillingen af de forskellige Opløsninger, der skal maales, saavel som Bestemmelsen af deres Koncentration sker i selve Apparatet, uden at B_1 og B_2 behøver at frigøres, hvorved Opløsningerne atter vilde blive luftholdige. Den til disse Bestemmelser anvendte Fremgangsmaade er følgende:

[1] Annalen d. Physik [4] 16, 735 (1905).

Naar første Opløsnings Damptryk, f. Eks. i B_1, er maalt, fremstilles den 2den Opløsning ved Fordampning fra B_1 og Kondensation af det fordampede Vand i Glaskuglen P, der ved en Tilslibning og gennem Hanen I kommuniserer med det øvrige Apparat. Denne Overdestillation af Vand fra B_1 til P sker simpelthen derved, at P omgives med Is, medens der er aaben Passage imellem de to Beholdere. Naar Temperaturen af B_1 er 16°, vil der til Overdestillation af 1 gr Vand sædvanlig medgaa 10—15 Minutter. Er tilstrækkelig Vand fjernet fra B_1, bestemmes den nye Opløsnings Damptryk som før, medens Glaskuglen P løsgøres fra Apparatet og vejes (efter at Tilslibningen er befriet for Smørefedt) med Indhold. Paa denne Maade faas Vægten af det overdestillerede Vand. Den næste Opløsning fremstilles og bestemmes paa ganske tilsvarende Maade. Er sluttelig det konstante Damptryk, svarende til Mætning med den tredie Komponent opnaaet, er Forsøget til Ende, B_1 skilles fra og vejes med Indhold. Naar Vægten af Beholderen selv, saavel som af det deri værende Salt er kendt fra Forsøgets Begyndelse, giver den sidste Vejning Vandmængden ved det sidste Forsøg, og saaledes ogsaa, gennem de udførte Vejninger af det overdestillerede Vand, Vandmængden og følgelig Koncentrationerne ved samtlige Forsøg.

Er der Tale om store Koncentrationer, kan det være praktisk at dele Forsøget i to eller flere Dele med vekslende Mængder af det Salt, m. H. t. hvilket Opløsningerne er umættede, da Inddampningsgraden ellers let bliver for høj ved de stærke Opløsninger. Ved kongruente Opløsninger er det desuden naturligvis nødvendigt at bestemme det Punkt, der svarer til Opløsningen af det rene stabile System, — Damptrykkurvens Maximalpunkt.

c. Resultater. *a. Omsætningen* $KCl + NaClO_3 \leftarrow KClO_3 + NaCl$. Forsøgene, der alle ere udførte ved 16°,39, har for Omsætningen:

$$KCl + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + NaCl$$

givet for det første det Resultat, at der her foreligger Kongruens. Damptrykkurven kan altsaa deles i to Dele, af hvilke den ene svarer til $NaClO_3$, den anden til KCl-Opløsningen. Tallene for Opløsningen af det førstnævnte Salt findes i Tabel 4.

Tabel 4.

x	p	$\log p$	$\log p$ (beregnet)
0,0000	5,110	0,7084	0,7078
0,01814	5,073	53	53
1975	070	50	52
2198	060	42	41
2603	043	27	26
3254	011	0,6999	00
4500	4,943	40	0,6944
5373	907	08	09
5491	904	06	0,6898
5967	875	0,6880	75
6566	840	49	48
7153	813	24	21
8244	745	0,6762	0,6770
9320	995	16	20
4,1073	707	25	
1256	707	25	

De i 4de Kolonne anførte Tal er beregnede efter Formlerne:

$$(1) \quad \log p = 0{,}7078 - 7{,}7\,x^2$$

$$(2) \quad \log p = 0{,}7154 - 0{,}466\,x$$

af hvilke den første gælder mellem $x = 0$ og $x = 0{,}03$, den anden ved de over 0,03 liggende Koncentrationer. Vi faar altsaa ved Anvendelse af Formel (19)

$$A_{(1)} = -2 \cdot 7{,}7 \cdot RT \int_{0{,}03}^{0} (1 - \quad) dx.$$

eller:

$$A_{(1)} = 0{,}455\,RT,$$

samt

$$A_{(2)} = -0{,}466 \cdot RT \int_{0{,}0906}^{0.03} \frac{1-x}{x}\, dx,$$

idet $0_{,0906}$ er den af Damptrykkurvens Form udledede Værdi for x ved Mætning med Natriumklorat. Heraf:

$$A_{(2)} = 0{,}487\, RT.$$

For de Opløsninger, der indeholde Kaliumklorid, fandtes følgende Tal.

Tabel 5.

x	p	$\log p$	$\log p$ (beregnet)
0,0000	5,110	0,70842	0,70842
0,0136	5,090	672	636
166	79	578	553
190	67	475	463
218	51	338	343
244	34	191	217
270	14	018	076
279	07	0,69958	

Den sidste Værdi for x er den extrapolerede Mætningskoncentration. Værdierne for $\log p$ (beregnet) er fundne ved Hjælp af Udtrykket

$$(3) \quad \log p = 0{,}70842 - 10{,}5\, x^2.$$

Ved Anvendelse af Formel (19) faas:

$$A_{(3)} = -21{,}0\, RT \int_{0{,}0279}^{0} (1-x)\, dx$$

eller:

$$A_{(3)} = 0{,}578\, RT.$$

For Omsætningsaffiniteten ved Processen:

$$KCl + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + NaCl$$

faas da sluttelig, idet $A = A_{(1)} + A_{(2)} - A_{(3)}$ følgende Værdi:

$$A = 1{,}520\, RT,$$

eller:

$$A_{16,1} = 2010 \text{ kal.}$$

β. Omsætningen $KCl + NaNO_3 \rightarrow KNO_3 + NaCl$. Ved denne Proces har Systemerne vist sig ved 16,39 at staa paa Overgangen mellem Kongruens og Inkongruens, idet Damptrykket af Opløsningen, mættet med det stabile System $KNO_3 + NaCl$, praktisk talt er sammenfaldende med Damptrykket af Triadeopløsningen: $KNO_3 + NaCl + KCl$. Her er altsaa kun een Gren af Damptrykkurven at tage Hensyn til, og Integrationen skal foretages fra $x = 0$ til $x =$ Mætningskoncentrationen for $NaNO_3$. Denne er af Damptrykkurven extrapoleret til $x = 0{,}105$.

De for dette System fundne Tal er sammenstillet i Tabel 6.

Tabel 6.

x	p	$\log p$	$\log p$ (beregnet)
0,0000	4,550	0,6580	0,6580
0,0227	553	64	65
429	487	20	27
632	431	6465	6465
703	400	35	35
774	369	04	05
831	345	6380	6381
966	289	24	24
0,1099	253	6287	6268

Endvidere har Triadeopløsningen $NaCl + KNO_3 - NaNO_3$ Damptrykket $p = 4{,}293$.

Tallene i 4de Kolonne er beregnet efter:

$$(1) \quad \log p = 0{,}658 - 2{,}90\, x^2,$$
$$(2) \quad \log p = 0{,}6733 - 0{,}423 x,$$

henholdsvis for Intervallerne $x = 0$ til $x = 0{,}06$ og $x = 0{,}06$ til $x = 0{,}105$. Altsaa faas:

$$A_{(1)} = -5{,}8 \cdot RT \int_{0{,}06}^{0} (1 - x)\, dx,$$

$$A_{(1)} = 0{,}337\, RT,$$

og

$$A_{(2)} = -0{,}423 \cdot RT \int_{0{,}105}^{0{,}06} \frac{1-x}{x}\, dx,$$

eller:

$$A_{(2)} = 0{,}220\, RT,$$

hvoraf sluttelig, idet $A = A_{(1)} + A_{(2)}$:

$$A = 0{,}557\, .\, RT,$$

eller

$$A_{16{,}4} = 740 \text{ kal.}$$

De to her ved Damptryksbestemmelser maalte Affiniteter har jeg tidligere[1] maalt elektrometrisk. og en Verifikation af Resultaterne er saaledes mulig. Nedenfor er de paagældende Data sammenstillede:

Processen	$A_{\text{tensimetr.}}$	$A_{\text{elektrom.}}$
$KCl + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + NaCl$.	2020	2070
$KCl + NaNO_3 \rightarrow KNO_3 + NaCl$ . .	740	720

Vi ser saaledes, at der er den bedste Overensstemmelse imellem de ad de to forskellige Veje fundne Affinitetsværdier, hvilket kan betragtes som den experimentelle Verifikation for de i dette Arbejde opstillede Formler for Affinitetsberegningen og de theoretiske Betragtninger, hvorpaa disse Formler er baserede.

III. Oversigt over Resultaterne.

1. Der er i dette Arbejde udfundet en Sammenhæng mellem Blandingsarbejderne (eller Potentialerne) af to Komponenter i en polyær Blanding, i hvilken Potentialet af de andre tilstedeværende Komponenter holdes konstant, f. Eks. paa den Maade at de paagældende Opløsninger overalt er mættede

[1] Zeitschrift f. physikalische Chemie 80, 223 (1912).

med disse Komponenter. Denne Sammenhæng kan udtrykkes ved:

$$x\frac{dA_1}{dx} + (1-x)\frac{dA_2}{dx} = 0,$$

eller:

$$n_1 dA_1 + n_2 dA_2 = 0,$$

har altsaa samme Form. som hvis de to Komponenter er tilstede i en binær Blanding.

2. Den udledede Formel er anvendt til paa Grundlag af i Literaturen foreliggende Maalinger at beregne Affiniteten ved Omdannelse af α-$CaCl_2.4H_2O$ til β-$CaCl_2.4H_2O$, samt Affiniteten ved Dannelsen af Karnallit og Schönit af disse Dobbeltsaltes krystallinske Komponenter.

3. Der er beskrevet en experimentel Methode til samtidig Bestemmelse af Damptryk og Koncentration af Opløsninger, ved hvilken der tillige paa simpel Maade faas en Bestemmelse af de Punkter, i hvilke der optræder Mætning m. H. t. een eller to Komponenter. Ud fra de ved Hjælp af denne Methode fundne Data for Opløsninger af de til Omsætningerne $KCl + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + NaCl$ og $KCl + NaNO_3 \rightarrow KNO_3 + NaCl$ svarende reciproke Saltpar er Beregningen af Affiniteten ved disse Processer gennemført i noje Overensstemmelse med tidligere elektrometriske Maalinger, hvorved en skarp Verifikation af den opstillede Formel er opnaaet.

Den polytekniske Læreanstalts fysisk-kemiske Laboratorium. August 1917.

Forelagt paa Modet d. 2. Novbr. 1917.
Færdig fra Trykkeriet d. 28. Febr. 1918.

INDHOLD.

I. Theori.

1. En thermodynamisk Relation imellem Blandingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger 13
2. Den allotrope Omdannelse 16
3. Dobbeltsaltdannelse 17
4. Reciproke Saltpar 13
   a. Grafisk Fremstilling af Ligevægten i et System af reciproke Satpar 13
   b. Affinitetsberegning 16

II. Verifikation.

1. Den allotrope Omdannelse 20
2. Dobbeltsaltdannelse 22
   a. Karnallitdannelsen 23
   b. Schönitdannelsen 27
3. Reciproke Saltpar 29
   a. Den eksperimentelle Methodes Princip 29
   b. Maalingernes Teknik 31
   c. Resultater 33
      α. Omsætningen $KCl + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + NaCl$ 33
      β. Omsætningen $KCl + NaNC_3 \rightarrow KNP_3 + NaCl$ 37

III. Oversigt over Resultaterne 38

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab
Mathematisk-fysiske Meddelelser. I, 6.

RECHERCHES
SUR LES
POLYNOMES D'HERMITE

PAR

NIELS NIELSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1918

UDGIVET PAA
CARLSBERGFONDETS
BEKOSTNING

INTRODUCTION

L'illustre HERMITE[1] a attiré l'attention des géomètres sur une classe de polynomes très remarquables, définis à l'aide des dérivées d'ordre supérieur de la fonction $e^{-\frac{x^2}{4a}}$, où a est une constante positive, dont la valeur ne joue aucun rôle essentiel pour la nature des polynomes en question.

Soit généralement

$$(1) \qquad D_x^n e^{-\frac{x^2}{4a}} = \frac{(-1)^n n!}{(2a)^n} e^{-\frac{x^2}{4a}} H_n(x, a), \qquad a > 0,$$

HERMITE a étudié le cas particulier $a = \frac{1}{2}$ et démontré les propriétés suivantes très remarquables des polynomes $H_n(x, a)$.

En premier lieu, soit n un positif entier quelconque, l'équation algébrique du degré n par rapport à x:

$$(2) \qquad H_n(x, a) = 0$$

a toutes ses racines réelles et inégales, ce qui est une conséquence immédiate de la formule (1); cependant HERMITE indique le résultat beaucoup plus intéressant, que la suite de STURM et la suite de NEWTON qui correspondent à l'équation algébrique (2) deviennent identiques.

C'est précisément cette propriété des $H_n(x, a)$ qui s'exprime d'un autre point de vue dans le résultat intéressant que nous avons trouvé dans le paragraphe 6 du Mémoire présent.

En second lieu, HERMITE a démontré les deux formules intégrales

$$(3) \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4a}} H_n(x, a) H_p(x, a) dx = 0, \qquad n \neq p,$$

[1] Comptes rendus, t. 58, p. 94—100; 1864.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4a}} \big(H_n(x,a)\big)^2 dx = \frac{(2a)^n \sqrt{4a\pi}}{n!}. \tag{4}$$

Supposons maintenant convergent le développement en série de polynomes d'HERMITE

$$f(x) = A_0 H_0(x,a) - A_1 H_1(x,a) + A_2 H_2(x,a) + \ldots \tag{5}$$

et supposons ensuite qu'il soit intégrable terme à terme de $x = -\infty$ à $x = \infty$, après être multiplié par $e^{-\frac{x^2}{4a}}$, il résulte

$$\frac{(2a)^n \sqrt{4a\pi}}{n!} \cdot A_n = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4a}} H_n(x,a) f(x)\, dx\,, \tag{6}$$

détermination qui est analogue à celle connue pour les coefficients d'une série de FOURIER.

C'est-à-dire que les fonctions

$$e^{-\frac{x^2}{8a}} H_n(x,a) \tag{7}$$

forment, conformément à la terminologie de la théorie des équations intégrales, un système de fonctions orthogonales.

Cette propriété des polynomes d'HERMITE est très intéressante, parce que, abstraction faite des fonctions trigonométriques $\cos nx$ et $\sin nx$, on a connu antérieurement, que je sache, seulement trois systèmes de fonctions orthogonales, savoir :

1) Les polynomes de LEGENDRE [1] ou les fonctions sphériques de première espèce $P^n(x)$.

2) Les fonctions cylindriques du paramètre zéro $J^0(a_n x)$, où les a_n sont les zéro positifs de la transcendante entière $J^0(x)$.[2]

3) Les polynomes $\varphi_n(x)$ d'ABEL[3], définis d'après HALPHEN [4] par la formule

$$\frac{e^x}{n!} D_x^n (x^n e^{-x}) = (-1)^n \varphi_n(x)\,; \tag{8}$$

dans ce cas les fonctions

[1] Histoire de l'Académie des Sciences (Paris) 1782, p. 163.
[2] FOURIER: Théorie analytique de la chaleur, chap. VI ; Paris 1822.
[3] Œuvres, t. II, p. 284.
[4] Comptes rendus, t. 94, p. 629—631; 1882.

$$e^{-\frac{x}{2}}\varphi_n(x) \tag{9}$$

forment un système de fonctions orthogonales.

Quinze ans après la publication de la note d'HERMITE, feu M. GRAM [1], dans ses belles recherches sur les développements en séries obtenus à l'aide de la méthode des moindres carrés, a retrouvé les deux systèmes de fonctions orthogonales (8) et (9).

En même temps LAGUERRE [2] et M. APPELL [3] ont touché les polynomes d'HERMITE sans pénétrer assez profondément dans la nature de ces fonctions intéressantes, tandis qu'HALPHEN [4] a essayé de donner une théorie des séries de la forme (5), théorie qui ne me semble pas rigoureuse.

Plus tard deux géomètres anglais, MM. WHITTAKER [5] et CURZON [6], ont étudié les fonctions orthogonales (7) sans trouver des propriétés essentielles des polynomes d'HERMITE.

Dans sa Thèse du doctorat, Mlle WERA MYLLER-LEBEDEFF [7] a étudié la série (5), au point de vue de la théorie des équations intégrales, et trouvé une condition suffisante qui doit être remplie par la fonction $f(x)$, de sorte que la série en question soit convergente sur l'axe réelle de $x = -\infty$ à $x = +\infty$.

Or, la nature analytique des séries en question étant parfaitement inconnue, la valeur de ce résultat doit être désignée comme assez douteuse, à cause de la possibilité très

[1] Qm Rækkeudviklinger, bestemte ved de mindste Kvadraters Methode (Thèse du doctorat), Copenhague 1879; Journal de Crelle, t. 94, p. 41—73; 1883. (Voir pp. 54—55, 71—73.)

[2] Bulletin de la Société mathématique de France, t. 7, p. 12—16; 1879. Œuvres, t. I, p. 415—419.

[3] Annales de l'École Normale (2) t. 9, p. 119—145; 1880. (Voir p. 124—129.)

[4] Darboux Bulletin (2) t. 5, p. 462—488; 1881.

[5] London Mathematical Society, Proceedings, t. 35, p. 417—427; 1903.

[6] Loc. cit. (2) t. 12, p. 236—259; 1913.

[7] Mathematische Annalen, t. 64, p. 388—416; 1907.

voisine que ces séries sont de la même nature que celles étudiées dans les paragraphes 3, 4 et 5 du présent Mémoire, savoir que les séries sont convergentes dans tout le plan des x, pourvu qu'elles soient convergentes pour une valeur quelconque de la variable x.

Il saute aux yeux que la théorie des équations intégrales ne donne aucun moyen pour répondre à la question susdite parce qu'elle est bornée à l'étude de la série en question pour des valeurs réelles de la variable et à la détermination des coefficients à l'aide d'une expression intégrale analogue à (6).

Cela posé, on se rappelle involontairement la remarque de M. KNESER: l'éminent géomètre allemand dit, en effet:[1]

»Man wird also sagen dürfen, dass zwar für die Lehre von der Darstellung willkürlicher Funktionen die Integralgleichungen ein mächtiges Hilfsmittel bieten, dass aber die tiefsten Geheimnisse nicht aus den geltenden Integralgleichungen, sondern nach wie vor aus den Differentialgleichungen geschöpft werden müssen.«

J'ignore si les séries de polynomes d'HERMITE possèdent la propriété susdite parce que je n'ai pas réussi à pénétrer les difficultés considérables. cependant je me réserve de revenir à cette question dans un second Mémoire.

Quant aux résultats obtenus dans le Mémoire présent, nous nous bornerons à indiquer seulement qu'il existe une certaine analogie entre les polynomes d'HERMITE et les fonctions sphériques $P^n(x)$.

En effet, le polynome $H_n(x, a)$ est intégrale particulière d'une équation différentielle homogène et linéaire du second ordre, équation qui est satisfaite aussi par une fonction transcendante $h_n(x, a)$ qui se présente sous la forme

$$(10)\quad h_n(x, a) = H_n(x, a)\int_0^x e^{\frac{x^2}{4a}}\,dx - \frac{2a}{n!}\,G_{n-1}(x, a)\,e^{\frac{x^2}{4a}}, \quad n > 1,$$

[1] Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, t. 37, p. 197; 1914.

où $G_m(x, a)$ est un polynome entier du degré m par rapport à x.

Nous désignons comme fonctions d'Hermite de seconde espèce les trancendantes entières $h_n(x, a)$, et il saute aux yeux que la formule (10) est très analogue à la formule de Gauss pour la fonction sphérique générale de seconde espèce.

D'un autre côté il existe une différence essentielle entre les polynomes d'Hermite et les fonctions sphériques.

En effet, cherchons un développement de la forme

$$\frac{1}{y-x} = \sum_{n=0}^{n=\infty} K_n(y, a)\, H_n(x, a) \tag{11}$$

analogue à celle de la théorie des fonctions sphériques, savoir

$$\frac{1}{y-x} = \sum_{n=0}^{n=\infty} Q^n(y)\, P^n(x)\,, \tag{12}$$

les coefficients $K_n(y, a)$ se présentent sous forme de séries divergentes; néanmoins l'intégrale qui correspond à (6) existe et admet comme série asymptotique la série divergente susdite.

Remarquons encore en passant que, dans les dernières années, plusieurs géomètres, notamment l'éminent astronome suédois M. Charlier, développent une fonction quelconque en série de la forme (5), séries dont les premiers termes donnent une approximation pratique de $f(x)$.

Il me semble très remarquable que ces séries, d'une nature si ardue et inaccessible, possèdent une telle propriété pratique, cependant j'espère revenir à cette question dans un second Mémoire sur les polynomes d'Hermite.

Copenhague, le 19 octobre 1917.

Niels Nielsen.

CHAPITRE I.

Sur les suites harmoniques.

§ 1. Définition et propriétés fondamentales.

Dans ce qui suit nous avons à étudier une suite infinie de polynomes entiers

$$f_0(x),\ f_1(x),\ f_2(x),\ \ldots,\ f_n(x),\ \ldots \tag{1}$$

assujettis à satisfaire aux deux conditions suivantes :

1° $f_n(x)$ est toujours, quel que soit l'indice n, du degré n par rapport à x.

2° Soit $n \geq 1$, nous aurons constamment

$$f_n'(x) = f_{n-1}(x). \tag{2}$$

Cela posé, je dis qu'il existe une suite infinie

$$a_0,\ a_1,\ a_2,\ \ldots,\ a_n,\ \ldots,\quad a_0 \neq 0, \tag{3}$$

telle que nous aurons, pour une valeur quelconque de l'indice n,

$$f_n(x) = \sum_{s=0}^{s=n} \frac{a_s x^{n-s}}{(n-s)!}. \tag{4}$$

En effet, le polynome $f_n(x)$ se présente toujours dans la forme

$$f_n(x) = \sum_{s=0}^{s=n} \frac{a_{n,s}\, x^{n-s}}{(n-s)!},$$

ce qui donnera, en vertu de (2),

$$f_n'(x) = f_{n-1}(x) = \sum_{s=0}^{s=n} \frac{a_{n,s}\, x^{n-s-1}}{(n-s-1)!},$$

d'où immédiatement

$$a_{n,s} = a_{n-1,s}, \qquad 0 \leq s \leq n-1.$$

Soit ensuite s un indice quelconque, nous aurons par conséquent

$$a_{n,s} = a_{n-1,s} = a_s, \qquad n \geq s,$$

ce qui donnera précisément l'expression générale (4).

Inversement, il est évident que les polynomes définis par l'expression générale (4) satisfont aux deux conditions susdites.

Dans ce qui suit nous disons pour abréger que la suite (1) est une suite harmonique, dont la base est la suite (3), ce que nous désignons par le symbole $[a_n, f_n(x)]$. De plus, nous désignons simplement par $[a_n]$ la base (3). Ces définitions adoptées, nous avons tout d'abord à développer quelques propriétés fondamentales des suites harmoniques, propriétés qui nous sont indispensables dans nos recherches suivantes.

I. Soient $[a_n, f_n(x)]$ et $[b_n, \varphi_n(x)]$ deux suites harmoniques quelconques, il existe une suite ordinaire

(5) $$a_0, a_1, a_2, \ldots, a_n, \ldots,$$

de sorte que nous aurons pour une valeur quelconque de n

(6) $$\varphi_n(x) = a_0 f_n(x) + a_1 f_{n-1}(x) + \ldots + a_{n-1} f_1(x) + a_n f_0(x).$$

En effet, $f_n(x)$ et $\varphi_n(x)$ étant toujours précisément du dégré n, il existe une identité de la forme

(7) $$\varphi_n(x) = \beta_{n,0} f_n(x) + \beta_{n,1} f_{n-1}(x) + \ldots + \beta_{n,n} f_n(x),$$

où les $\beta_{n,s}$ sont des constantes. Introduisons ensuite, dans (7), les expressions obtenues pour $\varphi_n(x)$ et les $f_{n-s}(x)$, nous aurons en égalant les coefficients des mêmes puissances de x qui figurent aux deux membres de (7)

(8) $$b_s = \beta_{n,0} a_s + \beta_{n,1} a_{s-1} + \ldots + \beta_{n,s} a_0,$$

où il faut supposer $0 \leq s \leq n$.

Cela posé, désignons par s un nombre fixe quelconque, la formule (8) est valable pour $n \geq s$; c'est-à-dire que nous

aurons successivement, en introduisant dans (8)

$$0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ s-1$$

à la place de s

$$f_{n,s} = f_{s,s} = a_s, \qquad n \geq s.$$

II. Soient $[a_n, f_n(x)]$ et $[b_n, \varphi_n(x)]$ deux suites harmoniques quelconques, l'expression

$$A_n = \sum_{s=0}^{s=n} (-1)^s f_{n-s}(x)\varphi_s(x) \tag{9}$$

a toujours une valeur constante, tandis que les polynomes

$$\Phi_n(x) = \frac{1}{2^n} \cdot \sum_{s=0}^{s=n} f_{n-s}(x)\varphi_s(x) \tag{10}$$

forment une nouvelle suite harmonique.

Étudions tout d'abord l'expression A_n, nous aurons en différentiant par rapport à x

$$A_n' = \sum_{s=0}^{s=n-1} (-1)^s f_{n-s-1}(x)\varphi_s(x) + \sum_{s=1}^{s=n} (-1)^s f_{n-s}(x)\varphi_{s-1}(x) = 0;$$

c'est-à-dire que A_n a une valeur constante. Soit $x = 0$, il résulte

$$A_n = \sum_{s=0}^{s=n} (-1)^s a_{n-s} b_s. \tag{11}$$

Quant au polynome $\Phi_n(x)$ défini par l'expression (10), nous aurons de même

$$\Phi_n'(x) = \Phi_{n-1}(x), \qquad n \geq 1, \tag{12}$$

de sorte que les $\Phi_n(x)$ forment une suite harmonique; soit $[a_n]$ la base correspondante, il résulte, en vertu de (10),

$$a_n = \Phi_n(0) = \frac{1}{2^n} \cdot \sum_{s=0}^{s=n} a_{n-s} b_s. \tag{13}$$

Comme une conséquence immédiate de la définition des suites harmoniques, nous aurons la proposition suivante :

III. Soit $[a_n, f_n(x)]$ une suite harmonique quelconque, la formule de Taylor se présente sous la forme

$$(14)\quad f_n(x+h) = f_n(x) + \frac{h}{1!} f_{n-1}(x) + \frac{h^2}{2!} f_{n-2}(x) + \ldots + \frac{h^n}{n!} f_0(x).$$

Il est bien connu que M. Appell [1] a étudié, le premier, d'un point de vue systématique, les suites harmoniques.

En effet, soit (1) une suite harmonique conformément à notre définition, puis supposons pour tous les n

$$F_n(x) = n!\, f_n(x),$$

l'illustre géomètre français étudie la suite

$$F_0(x),\ F_1(x),\ F_2(x),\ \ldots,\ F_n(x),\ \ldots,$$

dont les éléments satisfont à la condition générale

$$F_n'(x) = n F_{n-1}(x).$$

Or, mes recherches sur les fonctions de Bernoulli montrent clairement l'avantage de la modification de notre définition des suites harmoniques.

§ 2. Sur une formule de M. Appel.

Supposons maintenant que la base $[a_n]$ de la suite harmonique $[a_n, f_n(x)]$ soit telle que la série de puissances

$$(1)\quad \varphi(\alpha) = a_0 + a_1\alpha + a_2\alpha^2 + \ldots + a_n\alpha^n + \ldots$$

ait le rayon de convergence ρ, puis multiplions (1) par la série de puissances toujours convergente

$$(2)\quad e^{\alpha x} = 1 + \frac{\alpha x}{1!} + \frac{\alpha^2 x^2}{2!} + \ldots + \frac{\alpha^n x^n}{n!} + \ldots,$$

il résulte

$$(3)\quad \varphi(\alpha) e^{\alpha x} = f_0(x) + f_1(x)\alpha + f_2(x)\alpha^2 + \ldots + f_n(x)\alpha^n + \ldots.$$

et il est évident que les deux séries de puissances qui figurent aux seconds membres de (1) et (3) sont en même temps convergentes ou non, quelle que soit la variable x.

[1] Annales de l'École Normale (2) t. IX, p 119—145; 1880.

La formule (3) est due à M. APPELL.[1]

Les deux séries de puissances (1) et (3) ayant le même rayon de convergence, nous aurons par conséquent

$$\limsup_{n=\infty} \left| \sqrt[n]{a_n} \right| = \limsup_{n=\infty} \left| \sqrt[n]{f_n(x)} \right| = \frac{1}{\rho}, \tag{4}$$

quelle que soit la variable x.

Soit tout d'abord ρ un nombre fini plus grand que zéro, nous avons à étudier la série infinie

$$A_0 f_0(x) + A_1 f_1(x) + A_2 f_2(x) + \ldots + A_n f_n(x) + \ldots, \tag{5}$$

où les coefficients A_n sont indépendants de x.

A cette effet, posons

$$\limsup_{n=\infty} \left| \sqrt[n]{A_n} \right| = \sigma, \tag{6}$$

nous aurons le théorème suivant:

I. Soit $\sigma < \rho$, la série (5) est absolument convergente pour une valeur quelconque de la variable x.

En effet, posons

$$\sigma = \rho - 4\delta,$$

où δ est une quantité positive, il existe un positif entier N_1, tel que nous aurons constamment

$$\sqrt[n]{A_n} < \rho - 2\delta, \quad n \geq N_1.$$

De plus, il existe un autre positif entier N_2, tel que nous aurons constamment

$$\sqrt[n]{f_n(x)} < \frac{1}{\rho - \delta}, \quad n > N_2,$$

ce qui donnera

$$\left| \sqrt[n]{A_n f_n(x)} \right| \leq \frac{\rho - 2\delta}{\rho - \delta}, \quad n \geq N,$$

où N est le plus grand des nombres N_1 et N_2; c'est-à-dire que la série (5) est absolument convergente, quelle que soit la variable x.

[1] loc. cit. p. 120.

Soit, au contraire, $\sigma > \rho$, nous verrons de même que la série (5) n'est pas convergente, abstraction faite de certaines valeurs spéciales de x peut-être.

Enfin, soit $\sigma = \rho$, la nature de la série (5) est très différente, nous le verrons clairement dans les paragraphes suivants.

Étudions maintenant le cas extrême $\rho = \infty$, il est évident que la série (5) est absolument convergente pour une valeur quelconque de x, pourvu que σ ait une valeur finie, tandis que $\sigma = \infty$ exige des recherches ultérieures.

Quant au second cas extrême $\rho = 0$, les deux séries de puissances (1) et (3) ne sont convergentes que pour $x = 0$; néanmoins la suite harmonique correspondante $[a_n, f_n(x)]$ existe, et la convergence de la série (5) exige nécessairement $\sigma = 0$.

§ 3. Étude d'un cas spécial.

Dans ce qui suit nous supposons que le rayon de convergence ρ soit un nombre positif fini, et nous avons à étudier le cas spécial, où les éléments a_n de la base $[a_n]$ satisfont à la condition

$$\lim_{n=\infty} (\rho^n a_n) = 1. \tag{1}$$

Posons ensuite pour tous le n

$$a_n = \frac{1}{\rho^n}(1+\delta_n), \tag{2}$$

nous supposons de plus que la série infinie $\Sigma\delta_n$ soit absolument convergente et que nous ayons constamment $|\delta_{n+1}| \leq |\delta_n|$.

Cela posé, la définition de $f_n(x)$ donnera immédiatement

$$\rho^n f_n(x) = (1+\delta_0)\frac{(\rho x)^n}{n!} + (1+\delta_1)\frac{(\rho x)^{n-1}}{(n-1)!} + \ldots + (1+\delta_n),$$

ou, ce qui est la même chose,

$$\rho^n f_n(x) = e^{\rho x} - \sum_{s=n+1}^{s=\infty} \frac{(\rho x)^s}{s!} + \sum_{s=0}^{s=n} \frac{(\rho x)^s}{s!}\, \delta_{n-s}.$$

Posons maintenant pour abréger

$$\rho^n f_n(x) = e^{\rho x} + \delta_n(x), \tag{3}$$

nous aurons par conséquent

$$|\delta_n(x)| \leq \sum_{s=n+1}^{s=\infty} \frac{|\rho x|^s}{s!} + \sum_{s=0}^{s=n} \frac{|\rho x|^s}{s!} \cdot |\delta_{n-s}|. \tag{4}$$

Quant à la première des sommes qui figurent au second membre de (4), supposons

$$n+1 > |\rho x|,$$

il résulte

$$\sum_{s=n+1}^{s=\infty} \frac{|\rho x|^s}{s!} < \frac{|\rho x|^{n+1}}{(n+1)!} \left(1 + \frac{|\rho x|}{n+1} + \frac{|\rho x|^2}{(n+1)^2} + \dots\right),$$

ce qui donnera immédiatement

$$\sum_{s=n+1}^{s=\infty} \frac{|\rho x|^s}{s!} < \frac{|\rho x|^{n+1}}{n!} \cdot \frac{1}{n+1-|\rho x|}. \tag{5}$$

Supposons particulièrement

$$|x| \leq K, \tag{6}$$

où K est un nombre positif arbitrairement grand, nous aurons de même

$$\sum_{s=n+1}^{s=\infty} \frac{|\rho x|^s}{s!} < \frac{(\rho K)^{n+1}}{n!} \cdot \frac{1}{n+1-\rho K}, \tag{7}$$

où il faut supposer naturellement

$$n+1 > \rho K.$$

Quant à la seconde des sommes qui figurent au second membre de (4), nous posons comme ordinairement

$$m = \frac{n}{2}, \quad m = \frac{n-1}{2},$$

selon que n est pair ou impair; de plus, désignons par g la limite supérieure des $|\delta_s|$, nous aurons

$$\sum_{s=0}^{s=n} \frac{|\rho x|^s}{s!} \cdot |\delta_{n-s}| < |\delta_{n-m}| \cdot e^{\rho|x|} + g \cdot \sum_{s=m+1}^{s=n} \frac{|\rho x|^s}{s!}.$$

Supposons ensuite

$$m+1 > |\rho x|,$$

nous aurons par conséquent

$$(8) \quad \sum_{s=0}^{s=n} \frac{|\rho x|^s}{s!} \cdot |\delta_{n-s}| < |\delta_{n-m}| \cdot e^{\rho|x|} + \frac{g|\rho x|^{m+1}}{m!} \cdot \frac{1}{m+1-|\rho x|},$$

tandis que la condition (6) donnera

$$(9) \quad \sum_{s=0}^{s=n} \frac{|\rho x|^s}{s!} \cdot |\delta_{n-s}| < |\delta_{n-m}| \cdot e^{\rho K} + \frac{g(\rho K)^{m+1}}{m!} \cdot \frac{1}{m+1-\rho K},$$

où il faut supposer naturellement

$$m+1 > \rho K.$$

Cela posé, nous aurons, en vertu de (4), (5) et (8)

$$(10) \quad |\delta_n(x)| < |\delta_{n-m}| \cdot e^{\rho|x|} + \frac{|\rho x|^{m+1}}{m!} \cdot \frac{g+1}{m+1-|\rho x|},$$

tandis que la condition (6) donnera de même

$$(11) \quad |\delta_n(x)| < |\delta_{n-m}| e^{\rho K} + \frac{(\rho K)^{m+1}}{m!} \cdot \frac{g+1}{m+1-\rho K};$$

c'est-à-dire que la série infinie $\Sigma\delta_n(x)$ est absolument convergente, quelle que soit la variable x, et uniformément convergente, pourvu que $|x| \leq K$.

Ces résultats obtenus, il est facile de démontrer le théorème suivant:

I. La condition nécessaire et suffisante pour la convergence de la série infinie

$$(12) \quad F(x) = A_0 f_0(x) + A_1 f_1(x) + A_2 f_2(x) + \ldots + A_n f_n(x) \ldots$$

est que la série à termes constantes

$$(13) \quad \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{A_n}{\rho^n}$$

soit convergente. Dans ce cas la série en question est convergente, quelle que soit la variable x, et

uniformément convergente, pourvu que $|x| \leq K$; c'est-à-dire que $F(x)$ est une transcendante entière.

En effet, supposons tout d'abord convergente la série (13), nous aurons, en vertu de (3),

$$(14) \qquad \sum_{n=0}^{n=\infty} A_n f_n(x) = e^{\rho x} \cdot \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{A_n}{\rho^n} - \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{A_n}{\rho^n} \delta_n(x).$$

Or, nous aurons, en vertu de la convergence de (13),

$$(15) \qquad \lim \frac{A_n}{\rho^n} = 0 ;$$

il est évident que les deux séries qui figurent au second membre de (14) sont convergentes, quelle que soit la variable x, et uniformément convergentes, pourvu que $|x| \leq K$; c'est-à-dire que la série qui figure au premier membre de (14) a les mêmes propriétés.

Inversement, supposons convergente la série (12), nous trouvons nécessairement la condition (15), parce que

$$\lim_{n=\infty} \left(\rho^n f_n(x)\right) = e^{\rho x} \neq 0 ;$$

c'est-à-dire que la seconde série qui figure au second membre (14) est convergente quelle que soit x, et uniformément convergente, pourvu que $|x| \leq K$, ce qui exige la convergence de la série (13).

Cela posé, il est evident que le théorème précédent donnera immédiatement cet autre:

II. Supposons qu'il existe une valeur quelconque x, telle que la série (12) est convergente pour $x = x_1$, cette même série est convergente, quelle que soit la variable x et uniformément convergente, pourvu que $|x| \leq K$; c'est-à-dire que $F(x)$ est une transcendante entière.

Prenons maintenant pour point de départ la série de puissances toujours convergente, obtenue pour $F(x)$, savoir

$$(16) \qquad F(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + \ldots + c_n x^n + \ldots ,$$

un théorème très connu de WEIERSTRASS donnera

$$c_n = \frac{A_n a_0}{n!} + \frac{A_{n+1} a_1}{n!} + \frac{A_{n+2} a_2}{n!} + \dots \tag{17}$$

Soit par exemple, quel que soit n,

$$a_n = 1 ,$$

savoir

$$f_n(x) = \frac{x^n}{n!} + \frac{x^{n-1}}{(n-1)!} + \dots + \frac{x}{1!} + 1 , \tag{18}$$

nous aurons

$$\rho = 1 , \quad \delta_n = 0 , \tag{19}$$

et la série de puissances de M. Appell deviendra

$$\frac{e^{\alpha x}}{1-\alpha} = \sum_{n=0}^{n=\infty} f_n(x)\, \alpha^n , \qquad |\alpha| < 1 , \tag{20}$$

ou, ce qui est la même chose

$$e^{\alpha x} = \sum_{n=0}^{n=\infty} (\alpha^n - \alpha^{n+1}) f_n(x) , \qquad |\alpha| < 1 , \tag{21}$$

de sorte que nous aurons de même

$$\cos \alpha x = \sum_{n=0}^{n=\infty} (-1)^n \left(\alpha^{2n} f_{2n}(x) - \alpha^{2n+2} f_{2n+2}(x)\right) , \tag{22}$$

$$\sin \alpha x = \sum_{n=0}^{n=\infty} (-1)^n \left(f_{2n+1}(x) - f_{2n}(x)\right) \alpha^{2n+1} , \tag{23}$$

où il faut supposer également $|\alpha| < 1$.

Dans ce cas la formule (17) donnera

$$n!\, c_n = A_n + A_{n+1} + A_{n+2} + \dots , \tag{24}$$

savoir

$$A_n = n!\, c_n - (n+1)!\, c_{n+1} ; \tag{25}$$

c'est-à-dire que le théorème I donnera ici:

III. La condition nécessaire et suffisante qui doit être remplie par la transcendante entière (16) développable en série de la forme

$$F(x) = A_0 f_0(x) + A_1 f_1(x) + \dots + A_n f_n(x) + \dots \tag{26}$$

est que

$$n!\, c_n \tag{27}$$

ait une valeur limite finie, le cas spécial

$$c_n = \frac{k}{n!}\,, \tag{28}$$

où k est une constante, exclu.

Soit par exemple

$$F(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{x^n}{n!} \cdot \frac{1}{\nu+n}\,, \tag{29}$$

nous aurons, en vertu de (25),

$$F(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{f_n(x)}{(\nu+n)(\nu+n+1)}\,. \tag{30}$$

Remarquons en passant que le polynome $f_n(x)$ est intégrale particulière de l'équation différentielle homogène et linéaire du second ordre

$$xy'' - (x+n)y' + ny = 0\,, \tag{31}$$

qui admet, comme autre intégrale particulière, la fonction e^x.

§ 4. Application sur les fonctions de Bernoulli.

Comme seconde application nous avons à étudier la suite harmonique formée des fonctions de BERNOULLI

$$(1)\quad \begin{cases} B_0(x) = 1 \\ B_1(x) = x - \dfrac{1}{2} \\ B_n(x) = \dfrac{x^n}{n!} - \dfrac{1}{2} \cdot \dfrac{x^{n-1}}{(n-1)!} + \displaystyle\sum_{s=1}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^{s-1} B_s x^{n-2s}}{(2s)!\,(n-2s)!}\,, \end{cases}$$

où les B_s sont les nombres de BERNOULLI, suite harmonique qui est définie par les équations aux différences finies

$$B_n(x) - B_n(x-1) = \frac{x^{n-1}}{(n-1)!}\,, \qquad n \geq 1\,, \tag{2}$$

de sorte que la formule (14) du paragraphe 1 donnera

$$(3) \qquad \frac{x^n}{n!} = \frac{B_n(x)}{1!} - \frac{B_{n-1}(x)}{2!} + \cdots + \frac{(-1)^n B_0(x)}{(n+1)!}.$$

Dans ce cas la série de puissances de M. APPELL deviendra

$$(4) \qquad \frac{\alpha e^{\alpha x}}{1-e^{-\alpha}} = \sum_{n=0}^{n=\infty} B_n(x)\,\alpha^n,$$

de sorte que nous aurons

$$(5) \qquad \rho = 2\pi.$$

Or, la formule d'EULER

$$\frac{(2\pi)^{2n} B_n}{(2n)!\,2} = \frac{1}{1^{2n}} + \frac{1}{2^{2n}} + \frac{1}{3^{2n}} + \cdots$$

nous conduira à poser

$$(6) \qquad \frac{(2\pi)^{2n} B_n}{(2n)!\,2} = 1 + \delta_n,$$

ce qui donnera

$$\delta_n = \frac{1}{2^{2n}} + \frac{1}{3^{2n}} + \frac{1}{4^{2n}} + \cdots.$$

et nous trouvons évidemment

$$\delta_n < \frac{2}{2^{2n}} + \frac{4}{4^{2n}} + \frac{8}{8^{2n}} + \frac{16}{16^{2n}} + \cdots,$$

savoir

$$(7) \qquad \delta_n < \frac{1}{2^{2n-1}-1} \leq \frac{1}{2^{2n-2}},$$

c'est-à-dire que la série infinie $\Sigma\delta_n$ à termes positifs est convergente, et que nous aurons de plus $\delta_{n+1} < \delta_n$.

Cela posé, étudions tout d'abord la fonction $B_{2n}(x)$; nous aurons, en vertu de (6),

$$\frac{(-1)^{n-1}(2\pi)^{2n}}{2} \cdot B_{2n}(x) =$$

$$= \sum_{s=0}^{s=n-1} \frac{(-1)^s (2\pi x)^{2s}}{(2s)!}(1+\delta_{n-s}) - \frac{(-1)^n \pi}{2} \cdot \frac{(2\pi x)^{2n-1}}{(2n-1)!} - \frac{(-1)^n}{2} \cdot \frac{(2\pi x)^{2n}}{(2n)!},$$

ce qui nous conduira à poser généralement

$$(8) \qquad \frac{(-1)^{n-1}(2\pi)^{2n}}{2} \cdot B_{2n}(x) = \cos 2\pi x + \delta_{2n}(x),$$

où il faut admettre

$$\delta_{2n}(x) = \sum_{s=0}^{s=n-1} \frac{(-1)^s (2\pi x)^{2s}}{(2s)!}\,\delta_{n-s} - \frac{(-1)^n \pi (2\pi x)^{2n-1}}{(2n-1)!\,2} - \frac{(-1)^n (2\pi x)^{2n}}{(2n)!\,2};$$

supposons ensuite

$$2|x| \leq n,$$

nous aurons par conséquent

$$|\delta_{2n}(x)| \leq \sum_{s=0}^{s=n-1} \frac{|2\pi x|^{2s}}{(2s)!}\,\delta_{n-s} + \frac{\pi \cdot |2\pi x|^{2n-1}}{(2n-1)!} - \frac{|2\pi x|^{2n} \cdot e^{2\pi x}}{(2n)!}.$$

Ces réductions faites, les définitions de m et g appliquées dans la formule (8) du paragraphe 3 donnent ici l'inégalité

$$(9)\quad |\delta_{2n}(x)| < \delta_{n-m} \cdot e^{|2\pi x|} + \frac{g + e^{2\pi x}}{2m - |2\pi x|} \cdot \frac{|2\pi x|^{2m}}{(2m-1)!} - \frac{\pi \cdot |2\pi x|^{2n-1}}{(2n-1)!};$$

soit ensuite

$$(10)\qquad |x| \leq K,$$

nous aurons de même

$$(11)\quad |\delta_{2n}(x)| < \delta_{n-m} \cdot e^{2\pi K} + \frac{g + e^{2\pi K}}{2m - 2\pi K} \cdot \frac{(2\pi K)^{2m}}{(2m-1)!} + \frac{\pi (2\pi K)^{2n-1}}{(2n-1)!}.$$

Quant aux fonctions $B_{2n+1}(x)$, posons

$$(12)\quad \frac{(-1)^{n-1}(2\pi)^{2n+1}}{2} \cdot B_{2n+1}(x) = \sin 2\pi x + \delta_{2n+1}(x),$$

nous aurons

$$(13)\quad \delta_{2n+1}(x) = \sum_{s=0}^{s=n-1} \frac{(-1)^s (2\pi x)^{2s+1}}{(2s+1)!}\,\delta_{n-s} - \frac{(-1)^n \pi (2\pi x)^{2n}}{(2n)!\,2} - \frac{(-1)^n (2\pi x)^{2n+1}}{(2n+1)!\,2},$$

de sorte que nous trouvons dans ce cas

$$(14)\quad |\delta_{2n+1}(x)| < \delta_{n-m} \cdot e^{|2\pi x|} + \frac{g + e^{|2\pi x|}}{2m + 1 - |2\pi x|} \cdot \frac{|2\pi x|^{2m+1}}{(2m)!} + \frac{\pi \cdot |2\pi x|^{2n}}{(2n)!}$$

et, pourvu que la condition (10) soit remplie,

$$(15)\quad |\delta_{2n+1}(x)| < \delta_{n-m} \cdot e^{2\pi K} + \frac{g + e^{2\pi K}}{2m + 1 - 2\pi K} \cdot \frac{(2\pi K)^{2m+1}}{(2m)!} + \frac{\pi (2\pi K)^{2n}}{(2n)!}.$$

Cela posé, il est évident que la convergence de la série

(16) $F(x) = A_0 B_0(x) + A_1 B_1(x) + A_2 B_2(x) + \ldots + A_n B_n(x) + \ldots$

exige la convergence de ces deux séries à termes constants

$$(17) \qquad \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^n A_{2n}}{(2\pi)^{2n}}, \qquad \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^n A_{2n+1}}{(2\pi)^{2n+1}},$$

condition qui est à la fois nécessaire et suffisante. Dans ce cas la série (16) est convergente, quelle que soit la variable x, et uniformément convergente, pourvu que $|x| \leq K$; c'est-à-dire que $F(x)$ est une transcendante entière.

De plus, le théorème II du paragraphe 3 donnera ici:

I. Supposons qu'il existe un nombre $x_1 \neq \frac{p}{4}$ [1], où p est un entier quelconque, tel que la série (16) soit convergente pour $x = x_1$, cette même série est convergente, quelle que soit la variable x, et uniformément convergente, pourvu que $|x| \leq K$; c'est-à-dire que $F(x)$ est une transcendante entière.

Posons

$$(18) \qquad F(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + \ldots + c_n x^n + \ldots,$$

nous aurons, en vertu de (16),

$$(19) \qquad n!\, c_n = A_n + \frac{1}{2} A_{n+1} + \sum_{s=1}^{s=\infty} \frac{(-1)^s B_s}{(2s)!} \cdot A_{n+2s}.$$

Prenons maintenant pour point de départ la transcendante entière $F(x)$ définie par la série de puissances (18), puis appliquons la formule (3), il résulte

$$(20) \qquad F(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} \left(n!\, c_n \sum_{s=0}^{s=n} \frac{(-1)^s B_{n-s}(x)}{(s-1)!} \right).$$

Cela posé, supposons convergentes les deux séries à termes constants

[1] Savoir les zéros des deux fonctions $\cos 2\pi x$ et $\sin 2\pi x$, les valeurs limites de $B_{2n}(x)$ et de $B_{2n-1}(x)$ respectivement.

$$(21)\qquad \sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{(-1)^n(2n)!\,c_{2n}}{(2\pi)^{2n}}\,,\qquad \sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{(-1)^n(2n+1)!\,c_{2n+1}}{(2\pi)^{2n+1}}\,,$$

puis ordonnons formellement d'après les $B_n(x)$ la série à double entrée qui figure au second membre de (20); je dis, que le coefficient A_n de $B_n(x)$, savoir

$$(22)\qquad A_n=\sum_{s=0}^{s=\infty}\frac{(-1)^s(n+s)!\,c_{n+s}}{(s+1)!}$$

est une série convergente, quel que soit n.

En effet, nous aurons évidemment

$$A_n=\sum_{s=0}^{s=\infty}\frac{(-1)^s(n+s)!\,c_{n+s}}{(2\pi)^{n+s}}\cdot\frac{(2\pi)^{n+s}}{(s+1)!}\,,$$

et il saute aux yeux que la série A_n est absolument convergente, parce que le premier facteur qui figure sous le signe sommatoire a la valeur limite zéro.

Cela posé, il est évident que la somme finie

$$(23)\qquad s_n=A_0B_0(x)+A_1B_1(x)+\ldots+A_nB_n(x)$$

a un sens quel que soit l'indice n; de plus, il saute aux yeux que l'expression

$$F(x)-s_n$$

ne contient que des fonctions de BERNOULLI, dont l'indice est plus grand que n.

Posons ensuite, conformément aux formules (8) et (12),

$$\frac{(-1)^{\lambda m}(2\pi)^m B_m(x)}{2}=\varphi(x)+\delta_m(x)\,,$$

$$\frac{(-1)^{\lambda m+1}(2\pi)^{m+1}B_{m+1}(x)}{2}=\psi(x)+\delta_{m+1}(x)\,,$$

les deux fonctions $\varphi(x)$ et $\psi(x)$ ne sont autre chose que $\cos 2\pi x$ et $\sin 2\pi x$ ou inversement.

Posons encore

$$u_m = \sum_{s=0}^{s=m-n-1} \frac{(-1)^{\lambda_{m-s}} B_{m-s}(x)(2\pi)^m}{(s+1)!\,2},$$

$$a_m = \frac{(-1)^{\lambda_m} m!\, c_m \cdot 2}{(2\pi)^m},$$

il est évident que les deux séries infinies

$$\sum_{s=0}^{s=\infty} a_{m+2s}, \qquad \sum_{s=0}^{s=\infty} |u_{m+2s} - u_{m+2s+1}|$$

sont convergentes quel que soit x, et que la dernière de ces séries est uniformément convergente, pourvu que $|x| < K$.

Cela posé, il résulte, en vertu d'un théorème bien connu, que la série

$$R_m = \sum_{s=0}^{s=\infty} a_{m+2s}\, u_{m+2s} \tag{24}$$

est convergente, quelle que soit la variable x, et uniformément convergente, pourvu que $|x| \leq K$. De plus, la convergence des séries (21) donnera la valeur limite

$$\lim_{m=\infty} R_m = 0. \tag{25}$$

Or, nous aurons, en vertu des formules (20), (23) et (24),

$$F(x) = s_n + R_{n+1} + R_{n+2},$$

ce qui donnera le théorème suivant:

II. Supposons que la transcendante entière

$$F(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + \ldots + c_n x^n + \ldots \tag{26}$$

ne soit pas périodique avec la période additive $+1$, puis supposons que les deux séries (21), formées des coefficients c_m, soient convergentes, la fonction $F(x)$ est développable en série de la forme

$$F(x) = A_0 B_0(x) + A_1 B_1(x) + \ldots + A_n B_n(x) + \ldots, \tag{27}$$

où les coefficients A_n sont définis par la formule (22). La série de fonctions de Bernoulli ainsi ob-

tenue est convergente quelle que soit la variable x, et uniformément convergente pourvu que $|x| \leq K$.

Prenons maintenant pour point de départ la formule (27), il résulte, en vertu de la formule (2),

$$F(x) - F(x-1) = \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{A_n x^{n-1}}{(n-1)!}, \tag{28}$$

de sorte que tous les coefficients A_n s'évanouissent dans le cas spécial où $F(x)$ est une fonction périodique avec la période additive $+1$.

§ 5. Applications sur les fonctions d'Euler.

Revenons à la formule

$$\frac{(-1)^{\lambda_m} B_m(x)(2\pi)^m}{2} = \varphi_m(x) + \delta_m(x), \tag{1}$$

nous aurons par conséquent

$$\varphi_{2m}(x) = \cos 2\pi x, \quad \varphi_{2m+1}(x) = \sin 2\pi x, \tag{2}$$

ce qui donnera

$$\varphi_m(x-1) = \varphi_m(x)$$
$$\varphi_m\left(x - \frac{1}{2}\right) = -\varphi_m(x)$$
$$\varphi_m(-x-1) = (-1)^m \varphi_m(x),$$

tandis que nous aurons de même

$$(-1)^m B_m(-x-1) = B_m(x).$$

Cela posé, il résulte, en vertu de la formule (1),

$$(-1)^m \delta_m(-x-1) = \delta_m(x), \tag{3}$$

tandis que l'équation aux différences finies (2) du paragraphe 4 donnera

$$\delta_m(x) - \delta_m(x-1) = \frac{(-1)^{\lambda_m} \pi (2\pi x)^{m-1}}{(m-1)!}; \tag{4}$$

c'est-à-dire que la transcendante entière $\delta_m(x)$ a des propriétés fondamentales analogues à celles de $B_m(x)$.

Appliquons ensuite la formule

$$B_m(x) = 2^{m-1}\left(B_m\left(\frac{x}{2}\right) + B_m\left(\frac{x-1}{2}\right)\right),$$

il résulte, en vertu de (1),

$$\varphi_m(x) + \delta_m(x) = 2^{m-1}\left(\delta_m\left(\frac{x}{2}\right) + \delta_m\left(\frac{x-1}{2}\right)\right). \tag{5}$$

Soit ensuite $E_m(x)$ la fonction d'Euler, nous aurons quel que soit l'indice m

$$E_m(x) = 2^m\left(B_{m+1}\left(\frac{x}{2}\right) - B_{m+1}\left(\frac{x-1}{2}\right)\right),$$

ce qui donnera, en vertu de (1),

$$(-1)^{\lambda m}\pi^m E_m(x) = -\frac{2}{\pi}\varphi_{m+1}(x) + \frac{1}{\pi}\left(\delta_{m+1}\left(\frac{x-1}{2}\right) - \delta_{m+1}\left(\frac{x}{2}\right)\right), \tag{6}$$

formule qui nous permet d'étudier les développements en séries de fonctions d'Euler.

On voit que l'étude de ces séries est parfaitement identique à notre étude sur les séries de fonctions de Bernoulli et que les résultats obtenus sont analogues aux précédents.

CHAPITRE II.

Les polynomes d'Hermite.

§ 6. Définition des polynomes d'Hermite.

Après cette digression sur les suites harmoniques nous avons à résoudre le problème suivant :

Déterminons trois suites infinies

$$\begin{array}{l} a_0 \;\; a_1 \;\; a_2 \;\; a_3 \;\; \ldots\ldots \;\; a_n \;\; \ldots\ldots \\ \qquad a_2 \;\; a_3 \;\; \ldots\ldots \;\; a_n \;\; \ldots\ldots \\ \qquad \beta_2 \;\; \beta_3 \;\; \ldots\ldots \;\; \beta_n \;\; \ldots\ldots \end{array}$$

de sorte que les éléments de la suite harmonique $[a_n, f(x)]$ satisfont à la condition

$$f_n(x) = a_n x f_{n-1}(x) + \beta_n f_{n-2}(x), \qquad n \geqq 2. \tag{1}$$

Remarquons tout d'abord que l'équation fonctionnelle (1) est une relation homogène et linéaire dans les a_n, nous pourrons attribuer à a_0 une valeur convenable sans restreindre la généralité de la solution de l'équation fonctionnelle en question; nous posons par conséquant

$$a_0 = 1. \tag{2}$$

Ces remarques faites, introduisons dans (1) les expressions obtenues pour

$$f_n(x), \; f_{n-1}(x), \; f_{n-2}(x),$$

nous aurons, en égalant les coefficients de la puissance x^n qui figure aux deux membres de (1),

$$\frac{1}{n!} = \frac{a_n}{(n-1)!},$$

ce qui donnera

$$a_n = \frac{1}{n}, \tag{3}$$

d'où, en égalant les coefficients de la puissance x^{n-1},

$$\frac{a_1}{(n-1)!} = \frac{a_n a_1}{(n-2)!},$$

savoir

$$a_1 = 0. \tag{4}$$

Soit ensuite $2 \leq p \leq n-1$, nous trouvons généralement, en étudiant les coefficients de la puissance x^{n-p},

$$\frac{a_p}{(n-p)!} = \frac{a_n a_p}{(n-p-1)!} + \frac{\beta_n a_{p-2}}{(n-p)!},$$

ce qui donnera, en vertu de (3),

$$\frac{p a_p}{n} = \beta_n a_{p-2}, \qquad 2 \leq p \leq n-1. \tag{5}$$

Étudions tout d'abord le cas $p = 2$, il résulte

$$\beta_n = \frac{2 a_2}{n},$$

d'où en posant

$$a_2 = -a, \tag{6}$$

où a est un nombre complexe quelconque, différent de zéro,

$$\beta_n = -\frac{2a}{n}. \tag{7}$$

Appliquons ensuite la formule (4), nous aurons successivement le résultat général

$$a_{2p+1} = 0. \tag{8}$$

Cela posé, introduisons, dans (5), $2p$ au lieu de p, la formule en question déviendra

$$a_{2p} = -\frac{a}{p} \cdot a_{2p-2},$$

ce qui donnera généralement

$$a_{2p} = \frac{(-1)^p a^p}{p!}, \tag{9}$$

de sorte que l'élément général de la suite harmonique cherchée se présente sous la forme

$$H_n(x, a) = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^s a^s x^{n-2s}}{s!\,(n-2s)!}, \tag{10}$$

ce qui est précisément une généralisation des polynomes remarquables, étudiés pour la première fois par HERMITE.

Il est très intéressant, ce me semble, qu'il n'existe aucune autre suite harmonique que celle formée des polynomes d'HERMITE, dont les éléments satisfont à une équation fonctionnelle de la forme (1), où les α_n et les β_n sont indépendants de x. De plus, il est intéressant, ce me semble, que la seule équation fonctionnelle de cette forme deviendra

$$nH_n(x, a) = xH_{n-1}(x, a) - 2aH_{n-2}(x, a). \tag{11}$$

Les premiers des polynomes $H_n(x, a)$ deviennent

$$\begin{aligned}
H_0(x, a) &= 1 \\
H_1(x, a) &= x \\
H_2(x, a) &= \frac{x^2}{2} - a \\
H_3(x, a) &= \frac{x^3}{6} - ax \\
H_4(x, a) &= \frac{x^4}{24} - \frac{ax^2}{2} + \frac{a^2}{2} \\
H_5(x, a) &= \frac{x^5}{120} - \frac{ax^3}{6} + \frac{a^2 x}{2} \\
H_6(x, a) &= \frac{x^6}{720} - \frac{ax^4}{24} + \frac{a^2 x^2}{4} - \frac{a^3}{6}.
\end{aligned}$$

Remarquons que la définition des polynomes d'HERMITE donnera immédiatement les identités

$$H_n\left(\frac{x}{2a}, \frac{1}{4a}\right) = \frac{1}{(2a)^n} H_n(x, a), \tag{12}$$

$$H_n(x\sqrt{a}, a) = a^{\frac{n}{2}} H_n(x, 1), \tag{13}$$

il saute aux yeux que la variable a ne joue aucun rôle essentiel dans les polynomes d'HERMITE. Néanmoins, l'introduction de ce paramètre quelconque rend beaucoup plus flexibles les fonctions $H_n(x, a)$, nous le verrons bientôt.

Remarquons maintenant que les $H_n(x, a)$ forment une suite harmonique, considérées comme fonctions de x, nous aurons la série de TAYLOR

$$H_n(x+h, a) = \sum_{s=0}^{s=n} \frac{h^s}{s!} H_{n-s}(x, a), \tag{14}$$

ce qui donnera pour $h = -x$

$$\frac{(-1)^n a^n}{n!} = \sum_{s=0}^{s=2n} \frac{(-1)^s x^s}{s!} H_{2n-s}(x, a), \tag{15}$$

$$0 = \sum_{s=0}^{s=2n+1} \frac{(-1)^s x^s}{s!} H_{2n-s+1}(x, a). \tag{16}$$

De plus, l'identité évidente

$$D_a H_n(x, a) = -H_{n-2}(x, a) \tag{17}$$

donnera cet autre développement analogue à (14)

$$H_n(x, a+h) = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^s h^s}{s!} H_{n-2s}(x, a), \tag{18}$$

d'où, en supposant $h = -a$

$$\frac{x^n}{n!} = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{a^s}{s!} H_{n-2s}(x, a). \tag{19}$$

L'application du théorème II du paragraphe 1 est évidente; nous aurons immédiatement

$$A_{2n+1} = \sum_{s=0}^{s=2n+1} (-1)^s H_{2n-s+1}(x, a) H_s(x, b) = 0, \tag{20}$$

$$(21)\quad A_{2n} = \sum_{s=0}^{s=2n}{}' (-1)^s H_{2n-s}(x, a) H_s(x, b) = \frac{(-1)^n (a+b)^n}{n!}.$$

Quant à la suite harmonique dont l'élément général est le polynome

$$\Phi_n(x) = \frac{1}{2^n} \cdot \sum_{s=0}^{s=n}{}' H_{n-s}(x, a) H_s(x, b),$$

la base correspondante $[b_n]$ se détermine comme suit

$$b_{2n+1} = 0,$$

$$b_{2n} = \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{a+b}{4}\right)^n,$$

ce qui donnera la formule curieuse

$$(22)\qquad 2^n H_n\left(x, \frac{a+b}{4}\right) = \sum_{s=0}^{s=n}{}' H_{n-s}(x, a) H_s(x, b),$$

qui représente une formule d'addition relativement au dernier argument de $H_n(x, a)$.

Combinons la formule (17) et l'identité évidente

$$D_x H_n(x, a) = H_{n-1}(x, a),$$

nous verrons que l'équation aux dérivées partielles

$$(23)\qquad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial u}{\partial y} = 0$$

admet comme intégrale particulière le polynome d'HERMITE

$$(24)\qquad u = H_n(x, y),$$

quel que soit l'indice n.

Dans nos recherches suivantes nous retrouvons plusieurs fois l'équation aux dérivées partielles susdite.

§ 7. Formules récursives générales.

Il est très intéressant, ce me semble, que les polynomes d'HERMITE jouent un rôle important dans la théorie des

équations fonctionnelles beaucoup plus générales que celle étudiée dans le paragraphe précédent.

En effet, il saute aux yeux que l'équation aux différences finies par rapport à ν

$$(1) \qquad \nu\,\eta_\nu(x,a) = x\,\eta_{\nu-1}(x,a) - 2a\,\eta_{\nu-2}(x,a)$$

admet, pour ν égal au positif entier n, la solution

$$(2) \qquad \eta_n(x,a) = H_n(x,a),$$

solution particulière qui est intimément liée à la solution la plus générale $\eta_\nu(x,a)$.

En effet, je dis en premier lieu, que nous aurons la formule générale

$$(3) \qquad \binom{\nu}{n}\eta_\nu(x,a) = \sum_{s=0}^{s=n} \frac{(-1)^s(2a)^s}{s!} H_{n-s}(x,a)\,\eta_{\nu-n+s}(x,a),$$

où n est un positif entier quelconque.

Remarquons tout d'abord que la formule (3) deviendra, pour $\nu = 1$, précisément l'équation aux différences finies (1), que nous avons prise pour point de départ.

Quant à la conclusion de n à $n+1$, multiplions par $\nu - n$ les deux membres de (3), puis appliquons l'identité évidente

$$(\nu-n)\,\eta_{\nu-n-s}(x,a) = (\nu-n-s)\,\eta_{\nu-n-s}(x,a) + s\,\eta_{\nu-n-s}(x,a),$$

nous aurons, en divisant en deux parties la somme qui figure au second membre, puis substituant dans la dernière s par $s+1$,

$$\binom{\nu}{n}(\nu-n)\eta_\nu(x,a) = \sum_{s=0}^{s=n} \frac{(-1)^s(2a)^s}{s!} H_{n-s}(x,a)(\nu-n-s)\,\eta_{\nu-n-s}(x,a) -$$

$$- 2a \cdot \sum_{s=0}^{s=n-1} \frac{(-1)^s(2a)^s}{s!} H_{n-s-1}(x,a)\,\eta_{n-s-1}(x,a).$$

Appliquons ensuite la formule tirée de (1) en y substituant $\nu - n - s$ au lieu de ν, il résulte après une légère modification

$$\binom{\nu}{n}(\nu-n)\eta_\nu(x,a) = \sum_{s=0}^{s=n}\frac{(-1)^s(2a)^s}{s!}H_{n-s}(x,a)\eta_{\nu-n+s-1}(x,a) +$$

$$+\sum_{s=1}^{s=n+1}\frac{(-1)^s s(2a)^s}{s!}H_{n-s+1}(x,a)\eta_{\nu-n+s-1}(x,a) -$$

$$-2a\cdot\sum_{s=0}^{s=n-1}\frac{(-1)^s(2a)^s}{s!}H_{n-s-1}(x,a)\eta_{\nu-n-s-1}(x,a).$$

Ajoutons maintenant la première et la dernière des sommes qui figurent au second membre, l'équation fonctionnelle des polynomes d'HERMITE donnera

$$\binom{\nu}{n}(\nu-n)\eta_\nu(x,a) = \sum_{s=0}^{s=n}\frac{(-1)^s(n-s+1)(2a)^s}{s!}H_{n-s+1}(x,a)\eta_{\nu-n+s-1}(x,a)+$$

$$+\sum_{s=1}^{s=n+1}\frac{(-1)^s s(2a)^s}{s!}H_{n-s+1}(x,a)\eta_{\nu-n-s-1}(x,a),$$

ce qui est précisément la formule obtenue de (3) en y remplaçant n par $n+1$.

En second lieu, je dis, que nous aurons aussi la formule générale

$$(4)\quad H_n(x,a)\eta_\nu(x,a) = \sum_{s=0}^{s=n}\frac{(2a)^s}{s!}\binom{\nu+n-2s}{n-s}\eta_{\nu+n-2s}(x,a),$$

où n est un positif entier quelconque.

En effet, soit $n=1$, nous retrouvons la formule obtenue de (1) en y remplaçant ν par $\nu+1$.

Quant à la conclusion de n à $n+1$, multiplions par x les deux membres de (4), puis appliquons les identités

$$x\eta_{\nu-n-2s}(x,a) = (\nu-n-2s+1)\eta_{\nu-n-2s+1}(x,a)+2a\eta_{\nu-n-2s-1}(x,a),$$

il résulte après une légère modification de la première des sommes qui figurent au second membre

$$xH_n(x,a)\eta_\nu(x,a) = \sum_{s=0}^{s=n} \frac{(2a)^s}{s!}\binom{\nu+n-2s+1}{n-s+1}(n-s+1)\eta_{\nu+n-2s+1}(x,a)$$

$$+ 2a\cdot\sum_{s=0}^{s=n}\frac{(2a)^s}{s!}\binom{\nu+n-2s}{n-s}\eta_{\nu+n-2s-1}(x,a).$$

Appliquons ensuite la formule obtenue de (4) en y posant $n-1$ au lieu de n, savoir

$$2aH_{n-1}(x,a)\eta_\nu(x,a) = 2a\cdot\sum_{s=0}^{s=n-1}\frac{(2a)^s}{s!}\binom{\nu+n-2s-1}{n-s-1}\eta_{\nu+n-2s-1}(x,a),$$

puis soustrayons les deux formules ainsi obtenues, il résulte

$$(n+1)H_{n+1}(x,a)\eta_\nu(x,a) =$$

$$= \sum_{s=0}^{s=n}\frac{(2a)^s}{s!}\binom{\nu-n-2s+1}{n-s+1}(n-s+1)\eta_{\nu+n-2s+1}(x,a) +$$

$$+ 2a\cdot\sum_{s=0}^{s=n}\frac{(2a)^s}{s!}\binom{\nu+n-2s-1}{n-s}\eta_{\nu+n-2s-1}(x,a),$$

ce qui est précisément la formule tirée de (4) en y remplaçant n par $n+1$.

Introduisons maintenant, dans (3), $\nu = n+p$, où p est un positif entier, il résulte la formule spéciale

$$(5)\quad \binom{n+p}{n}H_{n+p}(x,a) = \sum_{s=0}^{s=n}\frac{(-1)^s(2a)^s}{s!}H_{n-s}(x,a)H_{p-s}(x,a),$$

où il faut supposer $p > n$. Les formules les plus intéressantes qui correspondent à $p = n$, $p = n+1$ sont évidentes.

Soit dans (4) $\nu = p$, où p désigne un positif entier, égal à n au moins, nous aurons la formule spéciale

$$(6)\quad H_n(x,a)H_p(x,a) = \sum_{s=0}^{s=n}\frac{(2a)^s}{s!}\binom{n+p-2s}{n-s}H_{n+p-2s}(x,a).$$

qui est précisément l'inversion de la formule (5). Les cas

les plus intéressants de la formule (6) qui correspondent à $p = n$, $p = n+1$ sont évidents.

Dans le paragraphe 10 nous avons à étudier, d'un autre point de vue, les deux formules spéciales (5) et (6).

§ 8. Les polynomes $G_n(x, a)$.

Pour mettre en pleine lumière la nature singulière des polynomes d'HERMITE, nous avons à déterminer la suite infinie de fonctions

$$(1) \quad G_0(x, a),\ G_1(x, a),\ G_2(x, a),\ \ldots,\ G_n(x, a)\ \ldots,$$

assujetties à satisfaire à la condition

$$(2) \quad G_n(x, a) = \frac{(n+1)H_{n+1}(x, a)G_{n-1}(x, a) + (2a)^n}{H_n(x, a)}, \quad n \geq 1,$$

tandis que nous posons

$$(3) \quad G_0(x, a) = 1.$$

Soit particulièrement $n = 1$, la formule (2) donnera immédiatement:

$$(4) \quad G_1(x, a) = \frac{x^2 - 2a + 2a}{x} = x.$$

Supposons ensuite $n \geq 2$, puis appliquons l'identité

$$(n+1)H_{n+1}(x, a) = xH_n(x, a) - 2aH_{n-1}(x, a),$$

il résulte, en vertu de (2),

$$(5) \quad G_n(x, a) = xG_{n-1}(x, a) - 2a \cdot \frac{H_{n-1}(x, a)G_{n-1}(x, a) - (2a)^{n-1}}{H_n(x, a)}.$$

Or, nous aurons, en introduisant, dans (2), $n-1$ au lieu de n

$$H_{n-1}(x, a)G_{n-1}(x, a) = nH_n(x, a)G_{n-2}(x, a) - (2a)^{n-1};$$

c'est-à-dire que la formule (5) se présente dans cette forme élégante

$$(6) \quad G_n(x, a) = xG_{n-1}(x, a) - 2naG_{n-2}(x, a), \quad n > 2,$$

de sorte que nous avons démontré le théorème suivant:

I. L'élément général $G_n(x, a)$ de la suite (1), définie à l'aide des conditions (2) et (3), est toujours un polynome entier du degré n par rapport à x.

Les premiers de ces polynomes deviennent

$$G_0(x, a) = 1$$
$$G_1(x, a) = x$$
$$G_2(x, a) = x^2 - 4a$$
$$G_3(x, a) = x^3 - 10ax$$
$$G_4(x, a) = x^4 - 18ax^2 + 32a^2$$
$$G_5(x, a) = x^5 - 28ax^3 + 132a^2x$$
$$G_6(x, a) = x^6 - 40ax^4 + 348a^2x^2 - 384a^3.$$

Soit généralement

$$G_n(x, a) = \sum_{s=0}^{<\frac{n}{2}} (-1)^s a_{n, 2s} a^s x^{n-2s}, \tag{7}$$

la formule récursive (6) donnera immédiatement

$$a_{n, 2s} = a_{n-1, 2s} + 2n a_{n-2, 2s-2}, \quad s \geq 1, \tag{8}$$

$$a_{n, 0} = 1; \tag{9}$$

c'est-à-dire que les coefficients numériques $a_{n, 2s}$ sont des positifs entiers.

On trouvera par exémple

$$a_{n, 2} = (n-1)(n+2), \tag{10}$$

$$a_{2n, 2n} = n! 2^{2n}. \tag{11}$$

Étudions maintenant la généralisation suivante de l'équation fonctionelle (6)

$$g_\nu(x, a) = x g_{\nu-1}(x, a) - 2\nu a g_{\nu-2}(x, a), \tag{12}$$

où ν est une variable complexe quelconque, le procédé que nous venons d'appliquer dans le paragraphe précédent donnera ici les formules générales

$$\frac{1}{n!} g_{\nu+n}(x, a) = \sum_{s=0}^{s=n} (-1)^s \binom{\nu+1}{s} (2a)^s H_{n-s}(x, a) g_{\nu-s}(x, a). \tag{13}$$

$$(14)\quad H_n(x,a)\,g_\nu(x,a)=\sum_{s=0}^{s=n}(-1)^s\binom{\nu+1}{s}\frac{(2a)^s}{(n-s)!}\,g_{\nu+n-2s}(x,a).$$

Soit maintenant ν égal au positif entier p, nous aurons les deux formules spéciales

$$(15)\quad \frac{1}{n!}\,G_{n+p}(x,a)=\sum_{s=0}^{s=n}(-1)^s\binom{p+1}{s}(2a)^s H_{n-s}(x,a)G_{p-s}(x,a),$$

$$(16)\quad H_n(x,a)G_p(x,a)=\sum_{s=0}^{s=n}\binom{p+1}{s}\frac{(2a)^s}{(n-s)!}\,G_{n+p-2s}(x,a),$$

où il faut supposer $p\geq n$.

Les formules les plus simples de ce genre, obtenues en posant $p=n$, $p=n+1$, sont évidentes.

Remarquons en passant que les fonctions $g_\nu(x,a)$ et $\gamma_\nu(x,a)$, définies par les deux équations aux différences finies (12) et (1) du paragraphe 7 sont liées par la relation

$$(17)\quad g_\nu(x,a)=\frac{(\nu+1)\gamma_{\nu+1}(x,a)\,g_{\nu-1}(x,a)+(2a)^\nu}{\gamma_\nu(x,a)}.$$

Dans le paragraphe 16 nous avons à retrouver les polynomes $G_n(x,a)$, d'un point de vue entièrement différent du précédent.

§ 9. Sur deux classes d'équations algébriques.

Revenons maintenant à la définition des polynomes d'HERMITE, savoir

$$(1)\quad \begin{cases} D_x H_n(x,a)=H_{n-1}(x,a), & n\geq 1,\\ nH_n(x,a)=xH_{n-1}(x,a)-2anH_{n-2}(x,a), & n\geq 2, \end{cases}$$

$$(2)\quad \begin{cases} H_1(x,a)=x,\\ H_0(x,a)=1, \end{cases}$$

nous aurons immédiatement le théorème suivant:

I. Soit $a \neq 0$, et soit n un positif entier, l'équation algébrique du n-ième degré

$$H_n(x, a) = 0 \tag{3}$$

a toujours ses racines inégales.

En effet, une racine multiple de l'équation en question sera commune à l'équation donnée et à toutes les autres équations

$$H_p(x, a) = 0, \quad n-1 \geq p \geq 0,$$

ce qui est impossible, parce que $H_0(x, a)$ est une constante.

Étudions maintenant le cas spécial où a est une quantité réelle et positive, nous verrons que les fonctions

$$H_n(x, a), \; H_{n-1}(x, a), \; \ldots, \; H_1(x, a), \; H_0(x, a)$$

forment une suite de STURM, ce qui donnera le théorème suivant, dû à HERMITE:

II. Soit a une quantité réelle et positive, l'équation algébrique du n-ième degré

$$H_n(x, a) = 0$$

a toutes ses racines réelles et inégales. De plus, les racines de cette autre équation algébrique

$$H_{n-1}(x, a) = 0$$

séparent celles de la précédente.

Soient maintenant

$$a_{n,1}, \; a_{n,2}, \; \ldots, \; a_{n,n} \tag{4}$$

les racines, réelles et inégales, de l'équation

$$H_n(x, 1) = 0, \tag{5}$$

tandis que a désigne un nombre complexe quelconque, différent de zéro, l'identité (13) du paragraphe 6

$$H_n(x\sqrt{a}, a) = a^{\frac{n}{2}} H_n(x, 1)$$

montrera clairement que les racines de l'équation algébrique générale

$$H_n(x, a) = 0$$

deviennent précisément

$$(6) \qquad a_{n,1} \cdot \sqrt{a}\,,\ a_{n,2} \cdot \sqrt{a}\,,\ \ldots,\ a_{n,n} \cdot \sqrt{a}\,;$$

c'est-à-dire que ces racines sont situées dans la ligne droite déterminée par l'Origine et le point $\sqrt{a}$, de sorte que nous aurons le théorème suivant, plus général que le précédent:

III. Soit a un nombre complexe quelconque, différent de zéro, les racines de l'équation algébrique

$$H_{n-1}(x, a) = 0$$

séparent celles de cette autre équation algébrique

$$H_n(x, a) = 0.$$

Quant aux racines (4), je dis que nous aurons toujours

$$(7) \qquad |a_{n,s}| < \sqrt{n(n-1)}\,, \qquad 1 \leqq s \leqq n.$$

En effet, soit

$$x \geq \sqrt{n(n-1)}\,,$$

nous aurons

$$\frac{x^n}{n!} - \frac{x^{n-2}}{1!\,(n-2)!} \geqq 0\,,$$

$$\frac{x^{n-2p+2}}{(p-1)!\,(n-2p+2)!} - \frac{x^{n-2p}}{p!\,(n-2p)!} > 0\,,$$

ce qui donnera immédiatement

$$H_n(x, 1) > 0.$$

Cela posé, revenons maintenant à la formule (2) du paragraphe précédent, savoir

$$(8) \quad H_n(x, a)\, G_n(x, a) = (n+1)\, H_{n+1}(x, a)\, G_{n-1}(x, a) + (2a)^n\,,$$

où a est un nombre complexe quelconque, différent de zéro, puis désignons par

$$\gamma_{n+1,1}\,,\ \gamma_{n+1,2}\,,\ \ldots,\ \gamma_{n+1,n+1}$$

les racines de l'équation algébrique

$$H_{n+1}(x, a) = 0\,,$$

nous aurons par conséquent, en vertu de (8),

$$H_n(\gamma_{n+1,s}, a)\, G_n(\gamma_{n+1,s}, a) = (2a)^n, \tag{9}$$

de sorte que le théorème II donnera immédiatement cet autre:

IV. Soit a une quantité réelle et positive, l'équation algébrique du n-ième degré

$$G_n(x, a) = 0$$

a toutes ses racines réelles et inégales, et ces racines séparent celles de l'équation algébrique du degré $n+1$

$$H_{n+1}(x, a) = 0.$$

Désignons ensuite par

$$\delta_{n-1,1},\ \delta_{n-1,2},\ \ldots,\ \delta_{n-1,n-1} \tag{10}$$

les racines de l'équation algébrique du degré $n-1$

$$G_{n-1}(x, a) = 0,$$

la formule (8) donnera de même

$$H_n(\delta_{n-1,s}, a)\, G_n(\delta_{n-1,s}, a) = (2a)^n;$$

c'est-à-dire que les racines (10) séparent celles de l'équation du n-ième degré

$$G_n(x, a) = 0.$$

Soit maintenant a un nombre complexe quelconque, différent de zéro, l'identité évidente

$$G_n(x\sqrt{a}, a) = a^{\frac{n}{2}}\, G_n(x, 1) \tag{11}$$

donnera le théorème suivant:

V. Soit a un nombre complexe quelconque, différent de zéro, l'équation algébrique du n-ième degré

$$G_n(x, a) = 0$$

a toutes ses racines inégales, et ces racines séparent celles des deux autres équations algébriques

du degré $n+1$

$$H_{n+1}(x, a) = 0, \quad G_{n+1}(x, a) = 0.$$

Désignons ensuite par

$$\beta_{n,1}, \ \beta_{n,2}, \ \ldots, \ \beta_{n,n}$$

les racines, réelles et inégales de l'équation

$$G_n(x, 1) = 0,$$

nous aurons par conséquent

$$|\beta_{n,s}| < \sqrt{n(n+1)}, \quad 1 \leq s \leq n.$$

Remarquons encore en passant que la formule (9) donnera cette représentation curieuse

$$(12) \qquad G_n(x, a) = \sum_{s=1}^{s=n+1} \frac{(2a)^n}{(H_n(\gamma_{n+1,s}, a))^2} \cdot \frac{H_{n+1}(x, a)}{x - \gamma_{n+1,s}},$$

où les $\gamma_{n+1,s}$ sont les racines de

$$H_{n+1}(x, a) = 0.$$

En effet, la formule (12) donnera immédiatement

$$G_n(\gamma_{n+1,s}, a) = \frac{(2a)^n}{H_n(\gamma_{n+1,s}, a)},$$

savoir la formule (9), de sorte que l'équation algébrique (12), du degré n au plus, a néanmoins $n+1$ racines différentes: c'est-à-dire que l'équation en question est une identité.

Dans le paragraphe 16 nous avons à retrouver, d'un autre point de vue, la formule (12).

CHAPITRE III.

Applications de la fonction exponentielle.

§ 10. Les formules d'Hermite et de M. Appell.

Les éléments de la base $[a_n]$ de la suite harmonique formée des polynomes d'HERMITE étant déterminés par les expressions

$$a_{2n} = \frac{(-1)^n a^n}{n!}, \qquad a_{2n+1} = 0,$$

la fonction

$$\varphi(\alpha) = a_0 + a_1\alpha + a_2\alpha^2 + \ldots + a_n\alpha^n + \ldots$$

deviendra dans ce cas

$$\varphi(\alpha) = e^{a\alpha^2},$$

de sorte que la formule correspondante de M. APPELL se présente sous la forme

$$e^{-a\alpha^2 + \alpha x} = \sum_{n=0}^{n=\infty} H_n(x, a)\,\alpha^n. \tag{1}$$

série qui est convergente quelles que soient les deux variables x et α.

Substituons, dans (1), αi au lieu de α, il résultent ces deux autres développements toujours convergents

$$e^{a\alpha^2}\cos(\alpha x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} (-1)^n H_{2n}(x, a)\,\alpha^{2n}, \tag{2}$$

$$e^{a\alpha^2}\sin(\alpha x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} (-1)^n H_{2n+1}(x, a)\,\alpha^{2n+1}. \tag{3}$$

Remarquons que la formule (1) se présente aussi dans la forme

$$e^{-\left(a-\frac{x}{2a}\right)^2} = \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\frac{x^2}{4a}} H_n(x, a)\, a^n ,$$

il est évident que le second membre de cette formule n'est autre chose que la série de TAYLOR qui représente la fonction $f(x-2aa)$, où

$$f(x) = e^{-a\left(\frac{x}{2a}\right)^2} = e^{-\frac{x^2}{4a}} ,$$

ce qui donnera, pour une valeur quelconque de n,

$$D_x^n e^{-\frac{x^2}{4a}} = \frac{(-1)^n n!}{(2a)^n} \cdot e^{-\frac{x^2}{4a}} H_n(x, a) , \tag{4}$$

savoir la formule que l'illustre HERMITE a prise comme définition des polynomes $H_n(x, a)$.

Il saute aux yeux que l'on pourra démontrer, par la conclusion de n à $n+1$, cette formule essentielle d'HERMITE, ce qui nous conduira précisément à la formule récursive (11) du paragraphe 6 et par conséquent à l'expression explicite de $H_n(x, a)$ indiquée dans la formule (10) du paragraphe susdit.

De plus, il est très facile de déduire, à l'aide de (4), une suite des résultats que nous venons de trouver relativement aux polynomes d'HERMITE.

En premier lieu, supposons que a soit une quantité réelle et positive, la formule (4) montre clairement que l'équation algébrique

$$H_n(x, a) = 0$$

a toutes ses racines réelles et inégales.

En second lieu, appliquons l'identité

$$D_x^{n+p} e^{-\frac{x^2}{4a}} = \frac{(-1)^n n!}{(2a)^n} D_x^p \left(e^{-\frac{x^2}{4a}} \cdot H_n(x, a)\right) ,$$

tirée directement de (4), la formule de LEIBNIZ nous conduira immédiatement à la formule (5) du paragraphe 7.

Introduisons ensuite, dans la formule en question, $n-q$ et $p-q$ au lieu de n et p respectivement, puis déterminons, à l'aide des équations linéaires ainsi obtenues, les produits

$$H_{n-q}(x, a)\, H_{p-q}(x, a),$$

nous trouvons précisément la formule (6) du paragraphe 7. ce qui est une conséquence immédiate des formules (10) et (19) du paragraphe 6, savoir l'expression explicite de $H_n(x, a)$ et le développement de x^n d'après les polynomes d'HERMITE, parce que les deux systèmes d'équations linéaires ont les mêmes coefficients numériques.

Remarquons en passant que la fonction

$$u = \frac{e^{\frac{x^2}{4y}}}{\sqrt{y}} \tag{5}$$

est intégrale particulière de l'équation aux dérivées partielles (23) du paragraphe 6, savoir

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial u}{\partial y} = 0, \tag{6}$$

satisfaite par un polynome d'HERMITE $H_n(x, y)$ quelconque.

En effet, nous trouvons directement

$$\frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{e^{\frac{x^2}{4y}}}{2y^{\frac{3}{2}}} H_2(x, y),$$

tandis qu'il résulte, en vertu de (4),

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{e^{\frac{x^2}{4y}}}{2y^{\frac{3}{2}}} H_2(x, y),$$

ce qui nous conduira immédiatement à l'équation (6).

Il est digne de remarque, ce me semble, que cette propriété de la fonction u est une conséquence immédiate d'une formule intégrale de LAPLACE [1]

[1] Théorie analytique des probabilités, p. 97—98; Paris 1820.

§ 11. Formules intégrales d'Hermite.

Revenons à la formule (4) du paragraphe 10, nous aurons en intégrant par rapport à x

$$\int e^{-\frac{x^2}{4a}} H_n(x, a)\, dx = \frac{(-1)^n (2a)^n}{n!} D_x^{n-1} e^{-\frac{x^2}{4a}},$$

ou, ce qui est la même chose,

$$\int e^{-\frac{x^2}{4a}} H_n(x, a)\, dx = -\frac{2a}{n} e^{-\frac{x^2}{4a}} H_{n-1}(x, a). \tag{1}$$

Soit ensuite $f(x)$ une fonction, dont les n premières dérivées sont continues, l'intégration par parties donnera

$$\begin{aligned}\int e^{-\frac{x^2}{4a}} H_n(x, a) f(x)\, dx = &-\frac{e^{-\frac{x^2}{4a}}}{n!} \cdot \sum_{s=0}^{s=n-1} (n-s-1)!\, (2a)^{s+1} H_{n-s-1}(x, a) f^{(s)}(x) \\ &+ \frac{(2a)^n}{n!} \cdot \int e^{-\frac{x^2}{4a}} f^{(n)}(x)\, dx.\end{aligned} \tag{2}$$

Supposons particulièrement que $f(x)$ soit un polynome entier de x d'un degré inférieur à n, puis supposons positive la partie réelle de a, savoir

$$\Re(a) > 0,$$

ce qui donnera par conséquent

$$\Re\left(\frac{1}{a}\right) > 0,$$

nous aurons immédiatement, en vertu de (2),

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4a}} H_n(x, a) f(x)\, dx = 0. \tag{3}$$

Soit ensuite $f(x)$ un polynome entier précisément du n-ième degré par rapport à x, savoir

$$f(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \ldots + a_n, \tag{4}$$

la formule (2) donnera de même

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4a}} H_n(x, a) f(x)\, dx = a_0 (2a)^n \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4a}} dx,$$

d'où, en vertu de la formule intégrale

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4a}}\,dx = \sqrt{4\pi a}\,,$$

bien connue de la théorie de la fonction gamma,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4a}} H_n(x,a)\,f(x)\,dx = a_0(2a)^n\sqrt{4\pi a}\,. \tag{5}$$

Dans le cas spécial

$$f(x) = H_p(x,a)$$

nous trouvons par conséquent, en vertu de (3) et (5),

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4a}} H_n(x,a)\,H_p(x,a)\,dx = 0\,, \qquad n \neq p \tag{6}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4a}} \big(H_n(x,a)\big)^2\,dx = \frac{(2a)^n\sqrt{4\pi a}}{n!}\,, \tag{7}$$

savoir les deux formules intégrales dues à Hermite; c'est-à-dire que la suite des fonctions

$$e^{-\frac{x^2}{8a}} H_0(x,a)\,,\quad e^{-\frac{x^2}{8a}} H_1(x,a)\,,\quad \ldots\quad e^{-\frac{x^2}{8a}} H_p(x,a)\,,\quad \ldots$$

sont, pour $\Re(a) > 0$, conformément à la terminologie de la théorie des équations intégrales, des fonctions orthogonales.

Quant aux applications des deux formules (6) et (7), supposons que la série infinie

$$f(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} A_n H_n(x,a)\,. \tag{8}$$

multipliée par la fonction

$$e^{-\frac{x^2}{4a}} H_n(x,a)\,,$$

soit intégrable terme à terme de $x = -\infty$ à $x = +\infty$, il résulte, pour le coefficient général A_n, cette expression intégrale

$$\int_{x}^{+\infty} f(x)\,e^{-\frac{x^2}{4a}} H_n(x,a)\,dx = \frac{(2a)^n\sqrt{4\pi a}}{n!}\cdot A_n. \tag{9}$$

Appliquons par exemple la formule (1) du paragraphe 10, nous trouvons de cette manière

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ax-\frac{x^2}{4a}} H_n(x,a)\,dx = \frac{(2a)^n\sqrt{4\pi a}}{n!}\,e^{a^2}, \tag{10}$$

formule qui est une conséquence immédiate de la formule récursive (2).

Il est évident qu'il existe dans la théorie des polynomes d'HERMITE une théorème analogue à celui connu pour les fonctions ultrasphériques $P^{\nu,n}(x)$ [1], savoir:

I. Le polynome $H_n(x,a)$ d'HERMITE est le seul polynome du degré n par rapport à x qui satisfait aux $n+1$ conditions suivantes:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n f(x)\, e^{-\frac{x^2}{4a}}\,dx = (2a)^n\sqrt{4\pi a} \tag{11}$$

et, en désignant par p un nombre entier, tel que $0 \leq p \leq n-1$,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^p f(x)\, e^{-\frac{x^2}{4a}}\,dx = 0\,; \tag{12}$$

nous supposons naturellement $\Re(a) > 0$.

En effet, $f(x)$ étant du n-ième degré par rapport à x, il existe une identité de la forme

$$f(x) = a_n H_n(x,a) + a_{n-1}H_{n-1}(x,a) + \ldots + a_0 H_0(x,a), \tag{13}$$

où les coefficients a_p sont des constantes.

Posons ensuite pour abréger

$$\beta_{p,r} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^p H_r(x,a)\, e^{-\frac{x^2}{4a}}\,dx,$$

nous aurons par conséquent

$$\beta_{p,r} = 0, \quad p < r. \tag{14}$$

Cela posé, il résulte, en vertu de (12) et (13),

[1] Voir par exemple mon Théorie des fonctions métasphériques, p. 104—105; Paris 1911.

$$a_p\beta_{p,p} + a_{p-1}\beta_{p,p-1} + \ldots + a_0\beta_{p,0} = 0, \quad 0 \leq p \leq n-1.$$

ce qui donnera immédiatement

$$a_p = 0, \quad 0 \leq p \leq n-1 ; \tag{15}$$

de plus, nous aurons, en vertu de (11) et (13),

$$a_n\beta_{n,n} + a_{n-1}\beta_{n,n-1} + \ldots + a_0\beta_{n,0} = \beta_{n,n} = (2a)^n \sqrt{4\pi a} ;$$

c'est-à-dire que nous aurons

$$a_n = 1$$

ou, ce qui est la même chose

$$f(x) = H_n(x, a).$$

Du reste, on voit que le polynome $f(x)$ du degré n par rapport à x est entièrement déterminé quand les $n+1$ intégrales (11) et (12) ont des valeurs données.

§ 12. Les fonctions ultrasphériques et les polynomes d'Hermite.

Il est intéressant, ce me semble, que les fonctions ultrasphériques

$$P^{\nu,n}(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^s \Gamma(\nu+n-s)(2x)^{n-2s}}{s!\,(n-2s)!} \tag{1}$$

et les polynomes d'Hermite sont liés par des formules intégrales très simples.

En effet, nous aurons

$$H_n(2x\sqrt{t}, 1) = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^s (2x)^{n-2s} t^{\frac{n}{2}-s}}{s!\,(n-2s)!},$$

de sorte que la formule intégrale

$$\int_0^\infty e^{-t} t^{\mu-1}\, dt = \Gamma(\mu), \quad \Re(\mu) > 0,$$

donnera immédiatement

$$(2) \qquad P^{\nu,n}(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \cdot \int_0^\infty H_n(2x\sqrt{t}, 1)\, e^{-t}\, t^{\nu+\frac{n}{2}-1}\, dt\,,$$

où il faut supposer

$$(3) \qquad \Re\left(\nu + \frac{n}{2}\right) > 0.$$

On voit que la formule intégrale (2) se présente, par la transformation $t = z^2$, dans cette autre forme

$$(4) \qquad P^{\nu,n}(x) = \frac{2}{\Gamma(\nu)} \cdot \int_0^\infty e^{-t^2} H_n(2tx, 1)\, t^{2\nu+n-1}\, dt.$$

Il est très curieux, ce me semble, qu'il existe une très simple formule inverse de celle que nous venons de développer.

En effet, prenons pour point de départ la formule intégrale de WEIERSTRASS

$$\frac{1}{\Gamma(\mu)} = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_W e^t\, t^{-\mu}\, dt\,,$$

où le chemin d'intégration commence à $-\infty$ et s'étend au-dessous de l'axe négative en coupant la direction négative de l'axe imaginaire, puis l'axe positive et la direction positive de l'axe imaginaire pour s'éloigner à $-\infty$.

Cela posé, remarquons que la formule (1) donnera

$$P^{\nu,n}\left(\frac{x}{2\sqrt{t}}\right) t^{-\nu-\frac{n}{2}} = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \cdot \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^s \Gamma(\nu+n-s)\, x^{n-2s}\, t^{-\nu-n+s}}{s!\,(n-2s)!},$$

il résulte

$$(5) \qquad H_n(x, 1) = \frac{\Gamma(\nu)}{2\pi i} \cdot \int_W P^{\nu,n}\left(\frac{x}{2\sqrt{t}}\right) e^t\, t^{-\nu-\frac{n}{2}}\, dt\,,$$

ce qui est précisément l'inversion de (2).

Étudions maintenant la fonction

$$(6) \qquad f_n(x, a) = \frac{1}{2} \cdot \frac{(x + i\sqrt{4a})^n + (x - i\sqrt{4a})^n}{n!}$$

qui joue, dans la théorie des polynomes d'HERMITE, un rôle analogue à celui des fonctions ultrasphériques.

En effet, nous aurons immédiatement, en vertu de (6),

$$f_n(x, a) = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^s 2^{2s} (at)^s x^{n-2s}}{(2s)!\,(n-2s)!},$$

ce qui donnera

$$\int_0^\infty f_n(x, at) \frac{e^{-t}}{\sqrt{t}} dt = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^s 2^{2s} a^s x^{n-2s}}{(2s)!\,(n-2s)!} \Gamma\left(s + \frac{1}{2}\right);$$

appliquons ensuite la formule très connue

$$\Gamma\left(s + \frac{1}{2}\right) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots (2s-1)}{2^s} \sqrt{\pi}, \quad s = 0.$$

il résulte la formule cherchée

$$H_n(x, a) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^\infty f_n(x, at) \frac{e^{-t} dt}{\sqrt{t}} \tag{7}$$

qui se présente aussi dans cette autre forme

$$H_n(x, a) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^\infty f_n(x, at^2)\, e^{-t^2} dt. \tag{8}$$

On voit facilement que le même procédé conduira à ces deux autres formules intégrales

$$H_n(x, a) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^\infty f_n\left(\frac{x}{\sqrt{t}}, a\right) e^{-t}\, t^{\frac{n-1}{2}} dt, \tag{9}$$

$$H_n(x, a) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^\infty f_n\left(\frac{x}{t}, a\right) e^{-t^2} t^n dt. \tag{10}$$

La formule inverse de (9) deviendra

$$f_n(x, a) = \frac{1}{i\sqrt{\pi}} \cdot \int_W H_n(x\sqrt{t}, a)\, e^t\, t^{-\frac{n-1}{2}} dt. \tag{11}$$

Remarquons en passant que la formule intégrale (7) donnera sans peine le développement (1) du paragraphe 10.

§ 13. Sur les séries de polynomes d'Hermite.

Le nombre ρ défini dans le paragraphe 2 étant infiniment grand pour les polynomes d'HERMITE, il est évident que la série infinie

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n H_n(x, a), \tag{1}$$

où les coefficients A_n sont des constantes, est toujours convergente pourvu que

$$\rho' = \limsup_{n=\infty} |\sqrt[n]{A_n}| \tag{2}$$

ait une valeur finie quelconque.

Dans ce cas la série en question est absolument convergente, quelle que soit la variable x, et uniformément convergente pourvu que

$$|x| \leq K.$$

L'hypothèse $\rho' = \infty$ exige des recherches ultérieures, parce que la nature de notre série peut être très différente.

En me réservant de revenir à ce sujet dans un second Mémoire je me bornerai à indiquer ici des conditions suffisantes pour la convergence de la série en question.

A cet effet, nous avons tout d'abord à démontrer le lemme suivant:

I. Supposons $a \neq 0$, nous aurons toujours la valeur majorante

$$|H_n(x, a)| < \frac{|a|^{\nu}}{\nu!} \cdot e^{|x\sqrt{\frac{2}{a}}|}, \tag{3}$$

où

$$\nu = \frac{n}{2}, \quad \nu = \frac{n-1}{2}, \tag{4}$$

selon que n est pair ou impair.

Étudions par exemple la fonction $H_{2n}(x, a)$ écrite dans la forme

$$H_{2n}(x, a) = (-1)^n \cdot \sum_{s=0}^{s=n} \frac{(-1)^s a^{n-s} x^{2s}}{(n-s)!\,(2s)!}$$

ou, ce qui est la même chose,

$$H_{2n}(x, a) = \frac{(-1)^n a^n}{n!} \cdot \sum_{s=0}^{s=n} \frac{(-1)^s n!\, x^{2s}}{(n-s)!\,(2s)!\, a^s},$$

nous aurons immédiatement

$$|H_{2n}(x, a)| \leq \frac{|a|^n}{n!} \cdot \sum_{s=0}^{s=n} \frac{n!\,|x|^{2s}}{(2s)!\,(n-s)!\,|a|^s} < \frac{|a|^n}{n!} e^{|x|\frac{n}{|a|}},$$

ce qui est précisément la formule (3) pour une valeur paire de l'indice, et il est évident que la fonction $H_{2n+1}(x, a)$ peut être traitée de la même manière.

Cela posé, nous avons à démontrer le théorème suivant:

II. Désignons par ν le nombre défini par les conditions (4), puis supposons que la série de puissances

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{A_n x^n}{\nu!} \tag{5}$$

ait son rayon de convergence σ plus grand que $|\sqrt{2a}|$, la série (1) est absolument convergente, quel que soit x, et uniformément convergente, pourvu que $|x| \leq K$; c'est-à-dire que $f(x)$ est, dans ce cas, une transcendante entière.

En effet, soit

$$|\sqrt{2a}| < \sigma_1 < \sigma,$$

la série à termes constants

$$\sum_{0}^{\infty} \frac{A_n \sigma_1^n}{\nu!}$$

est absolument convergente. De plus, nous aurons, en vertu de (3),

$$|A_n H_n(x, a)| \leqq \frac{|A_n a^\nu| e^{|x|\frac{\nu}{a}|}}{\nu!},$$

ce qui donnera certainement

$$|A_n H_n(x, a) \leqq \frac{|A_n| \sigma_1^n}{\nu!},$$

pourvu que

$$e^{|x\sqrt{\frac{\nu}{a}}|} \leqq \frac{\sigma_1^n}{|a|^\nu},$$

savoir

$$|x| < n \left| \sqrt{\frac{a}{\nu}} \right| \log \sigma_1 - |\sqrt{\nu a}| \log |a|,$$

ce qui est vrai pour des valeurs de n qui dépassent une certaine limite, quel que soit x.

Posons conformément à (1)

$$f(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \ldots + a_n x^n + \ldots \tag{6}$$

un théorème très connu de WEIERSTRASS donnera immédiatement

$$n!\, a_n = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s A_{n+2s} a^s}{s!}. \tag{7}$$

Inversement, prenons pour point de départ la transcendante entière définie par la série de puissances (6), nous avons à démontrer le théorème suivant:

III. Supposons que les coefficients a_n de la série de puissances (6) satisfassent à la condition, quel que soit n,

$$|n!\, a_n| \leqq k^n, \tag{8}$$

où k est une quantité positive quelconque, la transcendante entière $f(x)$ est développable en série de polynomes d'Hermite

$$f(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} A_n H_n(x, a), \tag{9}$$

série qui est absolument convergente pour une valeur quelconque de x, et uniformément convergente pourvu que $|x| \leq K$.

En effet, appliquons la formule (19) du paragraphe 6, il résulte, en vertu de la définition (6),

$$f(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} n!\, a_n \left(\sum_{s=0}^{s=\frac{n}{2}} \frac{a^s}{s!} H_{n-2s}(x, a) \right). \tag{10}$$

Cela posé, ordonnons formellement, d'après les $H_n(x, a)$, la série à double entrée qui figure au second membre de (10), le coefficient A_n de $H_n(x, a)$, savoir

$$A_n = \sum_{s=0}^{s=n} \frac{(n+2s)!\, a_{n+2s} a^s}{s!}, \tag{11}$$

est, en vertu de (8), une série absolument convergente, quel que soit n ; c'est-à-dire que la somme finie

$$s_n = A_0 H_0(x, a) + A_1 H_1(x, a) + \ldots + A_n H_n(x, a) \tag{12}$$

a un sens pour une valeur quelconque de l'indice n.

De plus, nous aurons, en vertu de (10),

$$f(x) = s_n + R_{n+1} + R_{n+2}, \tag{13}$$

où nous avons posé pour abréger

$$R_m = \sum_{s=0}^{s=\infty} (m+2s)!\, a_{m+2s} \left(\sum_{r=0}^{r=s} \frac{a^r}{r!} H_{m-2s-2r}(x, a) \right). \tag{14}$$

Posons ensuite

$$u_s = \sum_{r=0}^{r=s} \frac{a^r}{r!} H_{m+2s-2r}(x, a),$$

de sorte que la formule (14) se présente dans cette autre forme

$$R_m = \sum_{s=0}^{s=\infty} (m+2s)!\, a_{m+2s}\, u_s, \tag{15}$$

il résulte, en vertu de (3),

$$|u_s| < \sum_{r=0}^{r=s} \frac{a^r}{r!} \cdot \frac{a^{\mu+s-r}}{(\mu+s-r)!} \cdot e^{x\sqrt[a]{\frac{\mu+s-r}{a}}},$$

où

$$\mu = \frac{m}{2}, \quad \mu = \frac{m-1}{2},$$

selon que m est pair ou impair, ce qui donnera

$$|u_s| < \frac{|a|^{\mu+s}}{(\mu+s)!} \cdot e^{x\sqrt[a]{\frac{\mu+s}{a}}} \cdot \sum_{r=0}^{r=s} \binom{\mu+s}{r}$$

d'où à fortiori

$$|u_s| < \frac{|2a|^{\mu+s}}{(\mu+s)!} \cdot e^{x\sqrt[a]{\frac{\mu+s}{a}}}.$$

Cela posé, il résulte, en vertu de (15) et (8),

$$|R_m| < \varepsilon_m \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{e k^2 a^{\mu+s}}{(\mu+s)!} \cdot e^{x\sqrt[a]{\frac{\mu+s}{a}}},$$

où $\varepsilon_m = 1$, $\varepsilon_m = k$, selon que m est pair ou impair, ce qui nous conduira immédiatement au théorème susdit.

Il saute aux yeux que la formule (1) du paragraphe 10

$$e^{\alpha x} = \sum_{n=0}^{n=\infty} H_n(x, a)\, e^{a\alpha^2} \alpha^n \tag{16}$$

est une conséquence immédiate du théorème que nous venons de démontrer.

Étudions, comme première application de la formule (16), la fonction

$$F(x, \nu) = \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{x^p}{p!\,(\nu+p)}, \tag{17}$$

qui joue un rôle dans la théorie de la fonction gamma, nous aurons tout d'abord la représentation intégrale

$$F(x, \nu) = \int_0^1 e^{\alpha x} \alpha^{\nu-1} d\alpha, \qquad \Re(\nu) > 0. \tag{18}$$

Cela posé, multiplions par $\alpha^{\nu-1}$ la formule (16), puis intégrons par rapport à α de $\alpha = 0$ à $\alpha = 1$, il résulte le développement curieux

$$F(x,\nu) = \frac{1}{2}\cdot\sum_{n=0}^{n=\infty} F\left(a, \frac{\nu+n}{2}\right) H_n(x,a). \tag{19}$$

Comme seconde application de la formule (16) nous avons à développer la fonction cylindrique de première espèce

$$J^\nu(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^n \left(\frac{x}{2}\right)^{\nu-2n}}{n!\,\Gamma(\nu+n+1)}. \tag{20}$$

Prenons pour point de départ la formule intégrale de Bessel

$$J^\nu(x) = \frac{2\left(\frac{x}{2}\right)^\nu}{\sqrt{\pi}\,\Gamma\left(\nu-\frac{1}{2}\right)}\cdot\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos(x\sin\varphi)(\sin\varphi)^{2\nu}\,d\varphi, \quad \mathfrak{R}(\nu) > -\frac{1}{2}, \tag{21}$$

nous aurons, en vertu de la formule (2) du paragraphe 10,

$$J^\nu(ax) = \left(\frac{x}{2}\right)^\nu \cdot \sum_{n=0}^{n=\infty} (-1)^n A_n H_n(x,a), \tag{22}$$

où nous avons posé pour abréger

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\cdot\sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{(-1)^p\,\Gamma\left(n+p+\frac{1}{2}\right) a^p\, a^{\nu+2n+2p}}{p!\,\Gamma(\nu+n+p+1)}. \tag{23}$$

On voit du reste que toutes les fonctions étudiées dans les paragraphes 17, 18, 19, 20 de mon Traité sur les fonctions cylindriques nous conduiront à des résultats analogues.

Remarquons encore que la série toujours convergente

$$S = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{a^{p+s}}{(p+s)!} H_{n+2s}(x,a) \tag{24}$$

se transforme dans celle-ci

$$S = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{x^{n+2s}}{(n+2s)!} \left(\frac{a}{a}\right)^{\frac{p+s}{2}} J^{p+s}(2\sqrt{aa}). \tag{25}$$

Nous nous bornerons à ces indications sur le développement d'une fonction donnée en série de polynomes d'HERMITE, en remarquant expressément que ces polynomes sont, de ce point de vue, d'un caractère très inaccessible, parce que les coefficients de la série en question, obtenus même pour une fonction très simple, deviennent assez compliqués.

§ 14. Développements élémentaires.

Soit $[f_n(x), a_n]$ une suite harmonique quelconque, le développement (19) du paragraphe 6

$$\frac{x^n}{n!} = \sum_{s=0}^{<\frac{n}{2}} \frac{a^s}{s!} H_{n-2s}(x, a) \tag{1}$$

nous permet de déterminer les coefficients $A_p(a)$ de l'identité

$$f_n(x) = \sum_{p=0}^{p=n} A_p(a)\, H_{n-p}(x, a), \tag{2}$$

mentionnée dans le théorème I du paragraphe 1.

En effet, exprimons, en vertu de (1), tous les termes de

$$f_n(x) = \sum_{s=0}^{s=n} \frac{a_s x^{n-s}}{(n-s)!}, \tag{3}$$

il résulte

$$A_p(a) = \sum_{s=0}^{<\frac{p}{2}} \frac{a_{p-2s} a^s}{s!}, \tag{4}$$

de sorte que les $A_p(a)$ satisfont à la condition

$$D_a A_p(a) = A_{p-2}(a), \quad p \geq 2, \tag{5}$$

tandis que $A_1(a)$ et $A_0(a)$ sont des constantes par rapport à a.

Soit par exemple

$$a_n = 1,$$

ce qui nous conduira à la suite harmonique étudiée dans le paragraphe 3, savoir

$$(6) \qquad e_n(x) = \frac{x_n}{n!} + \frac{x^{n-1}}{(n-1)!} + \ldots + \frac{x}{1!} + 1;$$

posons pour abréger

$$\mu_p = \frac{p}{2}, \quad \mu_p = \frac{p-1}{2},$$

selon que p est pair ou impair, il résulte le développement

$$(7) \qquad e_n(x) = \sum_{p=0}^{p=n} e_{\mu_p}(a)\, H_{n-p}(x, a).$$

Dans le paragraphe 6 nous avons déjà indiqué quelques développements de ce genre, savoir la formule (18) que nous écrivons dans la forme

$$(8) \qquad H_n(x, b) = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(a-b)^s}{s!} H_{n-2s}(x, a),$$

tandis que la formule (14) du paragraphe susdit donnera, pour la première différence de $H_n(x, a)$, cette expression générale

$$(9) \quad H_n(x, a) - H_n(x-1, a) = \sum_{s=1}^{s=n} \frac{(-1)^{s-1}}{s!} H_{n-s}(x, a), \quad n > 1.$$

Étudions encore les fonctions de Bernoulli considérées dans le paragraphe 4, l'expression générale

$$(10) \quad B_n(x) = \frac{x^n}{n!} + \frac{1}{2} \cdot \frac{x^{n-1}}{(n-1)!} + \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^{s-1} B_s x^{n-2s}}{(2s)!\,(n-2s)}$$

donnera le développement

$$B_n(x) = \sum_{s=0}^{s=n} b_s(a)\, H_{n-s}(x, a)\,, \tag{11}$$

où

$$\begin{cases} b_0(a) = 1 \\ b_{2p} = \dfrac{a^p}{p!} + \displaystyle\sum_{s=1}^{s=p} (-1)^{s-1} B_s \cdot \frac{a^{p-s}}{(2s)!\,(p-s)!}, \quad p > 1\,, \end{cases} \tag{12}$$

$$b_{2p+1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{a^p}{p!}. \tag{13}$$

Remarquons que le caractère inaccessible des polynomes d'HERMITE se présente aussi clairement dans ces développements élémentaires.

En effet, je ne connais que les développements donnés dans les formules (7), (8), (9), dont les coefficients sont d'une forme simple.

Soit, dans (1), n un nombre pair, puis écrivons la formule susdite dans cette forme

$$\frac{x^{2n}}{(2n)!} = \sum_{p=0}^{p=n} \frac{a^p}{p!\binom{2n-2p}{n-p}} \cdot \binom{2n-2p}{n-p} H_{2n-2p}(x, a)\,,$$

le développement

$$\binom{2n-2p}{n-p} H_{2n-2p}(x, a) = \sum_{r=0}^{r=n-p} \frac{(-1)^r (2a)^r}{r!} \left(H_{n-p-r}(x, a)\right)^2$$

tiré directemant de la formule (5) du paragraphe 7, donnera

$$\frac{x^{2n}}{n!} = \sum_{s=0}^{s=n} \frac{(-1)^s (2a)^s}{s!} A_{n,s} \left(H_{n-s}(x, a)\right)^2, \tag{14}$$

où les coefficients $A_{n,p}$ sont à déterminer par les expressions

$$A_{n,0} = n! \tag{15}$$

$$A_{n,p} = n! + \sum_{s=1}^{s=p} (-1)^s \binom{p}{s} (n-s)!\,(2n-1)(2n-3)\ldots(2n-2s+1). \tag{16}$$

Différentions ensuite par rapport à x l'identité (14), il résulte le développement analogue d'une puissance impaire de x, savoir

$$(17)\qquad \frac{x^{2n-1}}{(n-1)!} = \sum_{s=0}^{s=n-1} \frac{(-1)^s (2a)^s}{s!} A_{n,s} H_{n-s}(x, a) H_{n-s-1}(x, a).$$

On voit que les formules (14) og (17) nous permettent d'étudier les séries de produits de deux polynomes d'HERMITE. Or, il est évident que ces séries deviennent beaucoup plus compliquées que celles que nous venons d'étudier.

CHAPITRE IV.

Les fonctions de seconde espèce.

§ 15. Intégration d'une équation aux différences finies.

Revenons maintenant à l'équation aux différences finies

(1) $$2ay_{\nu-2}(x, a) - xy_{\nu-1}(x, a) + \nu y_{\nu}(x, a) = 0,$$

que nous avons étudiée dans le paragraphe 7 comme une généralisation de celle satisfaite par $H_n(x, a)$.

Quant à l'intégration de l'équation susdite, nous cherchons tout d'abord une solution qui satisfasse aussi à la condition ultérieure

(2) $$D_x y_{\nu}(x, a) = y_{\nu-1}(x, a);$$

c'est-à-dire qu'il s'agit évidemment d'intégrer l'équation différentielle homogène et linéaire du second ordre

(3) $$2ay'' - xy' + \nu y = 0.$$

Posons comme ordinairement

$$y = \sum_{p=0}^{p=\infty} c_p x^{\rho+2p},$$

il résulte la formule récursive

(4) $$2a(\rho+2p)(\rho+2p-1)c_p = (\rho+2p-2-\nu)c_{p-1},$$

tandis que l'exposant ρ est à déterminer comme racine de l'équation quadratique

$$\rho(\rho-1) = 0,$$

ce qui donnera

(5) $$\rho = 0, \quad \rho = 1.$$

Soit, en premier lieu, $\rho = 0$, la formule (4) donnera

$$c_p = \frac{\left(p-1-\frac{\nu}{2}\right)}{2p(2p-1)} \cdot \frac{c_{p-1}}{a},$$

ce qui nous conduira à supposer

$$c_0 = \frac{\Gamma\left(-\frac{\nu}{2}\right)}{a^{-\frac{\nu}{2}}},$$

et nous trouvons dans ce cas, comme intégrale particulière de l'équation différentielle (3), la transcendante entière de x

$$j^{\nu}(x,a) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{\Gamma\left(s-\frac{\nu}{2}\right)}{a^{s-\frac{\nu}{2}}} \cdot \frac{x^{2s}}{(2s)!}. \tag{6}$$

Quant à la seconde des racines (5), savoir $\rho = 1$, l'hypothèse

$$c_0 = \frac{\Gamma\left(-\frac{1+\nu}{2}\right)}{a^{\frac{1-\nu}{2}}}$$

donnera cette autre intégrale particulière de l'équation susdite

$$k^{\nu}(x,a) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{\Gamma\left(s+\frac{1-\nu}{2}\right)}{a^{s+\frac{1-\nu}{2}}} \cdot \frac{x^{2s+1}}{(2s+1)!}. \tag{7}$$

Remarquons que les deux intégrales particulières $j^{\nu}(x,a)$ et $k^{\nu}(x,a)$ sont toujours indépendantes, nous avons en tout cas l'intégrale complète de l'équation différentielle (3), tandis que l'intégration de l'équation aux différences finies (1) exige encore une solution de l'équation fonctionnelle (2).

Or, il saute aux yeux que les deux transcendantes $j^{\nu}(x,a)$, $k^{\nu}(x,a)$ satisfont aux relations

$$\begin{cases} D_x j^{\nu}(x,a) = k^{\nu-1}(x,a) \\ D_x k^{\nu}(x,a) = j^{\nu-1}(x,a), \end{cases} \tag{8}$$

savoir

$$(9)\quad \begin{cases} D_x^2 j^\nu(x,a) = j^{\nu-2}(x,a) \\ D_x^2 k^\nu(x,a) = k^{\nu-2}(x,a), \end{cases}$$

de plus, nous aurons

$$(10)\quad \begin{cases} D_a j^\nu(x,a) = -j^{\nu-2}(x,a) \\ D_a k^\nu(x,a) = -k^{\nu-2}(x,a); \end{cases}$$

c'est-à-dire que les deux transcendantes entières de x $j^\nu(x,y)$ et $k^\nu(x,y)$ sont des intégrales particulières de l'équation aux dérivées partielles (23) du paragraphe 6 et (6) du paragraphe 10, savoir

$$(11)\quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial u}{\partial y} = 0.$$

Quant à l'intégration de l'équation aux différences finies (1), nous posons

$$(12)\quad K_1^\nu(x,a) = \alpha_1(\nu,a)\, j^\nu(x,a) + \beta_1(\nu,a)\, k^\nu(x,a),$$

de sorte que nous avons à déterminer les deux coefficients $\alpha_1(\nu,a)$ et $\beta_1(\nu,a)$ tels que $K_1^\nu(x,a)$ satisfait à la condition (2), ce qui donnera immédiatement, en vertu de (8),

$$\alpha_1(\nu-1,a) = \beta_1(\nu,a), \quad \beta_1(\nu-1,a) = \alpha_1(\nu,a);$$

c'est-à-dire que $\alpha_1(\nu,a)$ doit être une fonction périodique de ν en ayant la période additive 2, savoir

$$(13)\quad \alpha_1(\nu+2,a) = \alpha_1(\nu,a).$$

Cela posé, il est évident que la fonction $K_1^\nu(x,a)$ se présente sous la forme

$$(14)\quad K_1^\nu(x,a) = \alpha_1(\nu,a)\, j^\nu(x,a) + \alpha_1(\nu-1,a)\, k^\nu(x,a).$$

Soit ensuite

$$(15)\quad K_2^\nu(x,a) = \alpha_2(\nu,a)\, j^\nu(x,a) + \alpha_2(\nu-1,a)\, k^\nu(x,a)$$

une fonction du même genre que $K_1^\nu(x,a)$, savoir

$$(16)\quad \alpha_2(\nu+2,a) = \alpha_2(\nu,a),$$

la solution la plus générale $y_\nu(x,a)$ de l'équation aux différences finies (1) se présente sous la forme

(17) $y_\nu(x,a) = A_1(\nu,x,a)\,K_1^\nu(x,a) + A_2(\nu,x,a)\,K_2^\nu(x,a)$,

où les coefficients $A_1(\nu,x,a)$ et $A_2(\nu,x,a)$ sont des fonctions périodiques de ν, en ayant la période additive $+1$, mais étant quelconques du reste.

Introduisons maintenant, dans (17), les expressions de $K_1^\nu(x,a)$ et de $K_2^\nu(x,a)$ tirées des formules (14) et (15), il résulte finalement

(18) $y_\nu(x,a) = B(\nu,x,a)\,j^\nu(x,a) + B(\nu-1,x,a)\,k^\nu(x,a)$,

où nous avons posé pour abréger

(19) $B(\nu,x,a) = A_1(\nu,x,a)\,a_1(\nu,a) + A_2(\nu,x,a)\,a_2(\nu,a)$.

Cela posé, revenons à l'équation différentielle (3), son déterminant fonctionnel se présente dans la forme

$$k^\nu(x,a)\,k^{\nu-1}(x,a) - j^\nu(x,a)\,j^{\nu-1}(x,a) = K e^{-\frac{x^2}{4a}},$$

où K désigne une constante par rapport à x, dont la valeur est facile à déterminer.

En effet, posons $x=0$, il résulte

$$K = -j^\nu(0,a)\,j^{\nu-1}(0,a) = -\frac{\Gamma\left(-\frac{\nu}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1-\nu}{2}\right)}{a^{-\frac{\nu}{2}}\cdot a^{\frac{1-\nu}{2}}},$$

d'où, en vertu d'une formule bien connue,

$$K = -2^{\nu+1}a^{\nu-\frac{1}{2}}\Gamma\pi\,\Gamma(-\nu) = -\frac{(2a)^{\nu-\frac{1}{2}}(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{\Gamma(\nu+1)\sin\nu\pi},$$

ce qui donnera finalement

(20) $k^\nu(x,a)\,k^{\nu-1}(x,a) - j^\nu(x,a)\,j^{\nu-1}(x,a) = \frac{(2a)^{\nu-\frac{1}{2}}(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{\Gamma(\nu+1)\sin\nu\pi}\cdot e^{-\frac{x^2}{4a}}$,

où nous supposons naturellement que le paramètre ν ne soit pas égal à un nombre entier, cas particulier que nous avons à étudier dans le paragraphe suivant.

Pour développer une autre propriété fondamentale des deux transcendantes entières de x $j^\nu(x,a)$ et $k^\nu(x,a)$, nous avons à étudier cette autre équation différentielle

$$2ay''-xy'-\nu y=0, \tag{21}$$

qui a évidemment les deux intégrales particulières

$$y_1=j^{-\nu}(x,a), \quad y_2=k^{-\nu}(x,a). \tag{22}$$

Appliquons ensuite la transformation

$$y=e^{\frac{x^2}{4a}}\cdot z,$$

un simple calcul donnera, en vertu de (21),

$$2az''+xz'-(\nu-1)z=0, \tag{23}$$

d'où, en posant $-a$ au lieu de a,

$$2az''-xz'+(\nu-1)z=0;$$

c'est-à-dire que l'équation différentielle (23) a ces deux intégrales particulières

$$z_1=j^{\nu-1}(x,-a), \quad z_2=k^{\nu-1}(x,-a). \tag{24}$$

Cela posé, la forme même des quatre intégrales particulières en question donnera immédiatement des identités de la forme

$$e^{-\frac{x^2}{4a}}j^{\nu}(x,a)=Aj^{-\nu-1}(x,-a),$$

$$e^{-\frac{x^2}{4a}}k^{\nu}(x,a)=Bk^{-\nu-1}(x,-a),$$

où A et B sont des constantes par rapport à x, qui sont faciles à déterminer.

En effet, posons $x=0$, nous aurons, en vertu de (6) et (7),

$$\Gamma\left(-\frac{\nu}{2}\right)a^{\frac{\nu}{2}}=A\,\Gamma\left(\frac{1-\nu}{2}\right)(-a)^{-\frac{\nu+1}{2}},$$

$$\Gamma\left(\frac{1-\nu}{2}\right)a^{\frac{\nu-1}{2}}=B\Gamma\left(1+\frac{\nu}{2}\right)(-a)^{-\frac{\nu}{2}-1};$$

posons ensuite généralement

$$(-1)^{\rho}=e^{\rho\pi i},$$

puis appliquons les formules

$$\Gamma(x)\,\Gamma(1-x) = \frac{\pi}{\sin \pi x},$$

$$\Gamma\left(\frac{x}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1+x}{2}\right)2^{x-1} = \sqrt{\pi}\,\Gamma(x),$$

il résulte finalement

$$(25)\qquad e^{-\frac{x^2}{4a}} j^{\nu}(x,a) = \frac{e^{\frac{\nu-1}{2}\pi i}(2a)^{\nu}\sqrt{\pi a}}{\Gamma(\nu+1)\sin\frac{\nu\pi}{2}} \cdot j^{-\nu-1}(x,-a),$$

$$(26)\qquad e^{\frac{x^2}{4a}} k^{\nu}(x,a) = \frac{a^{\frac{\nu\pi i}{2}}(2a)^{\nu}\sqrt{\pi a}}{\Gamma(\nu+1)\cos\frac{\nu\pi}{2}} \cdot k^{-\nu-1}(x,-a).$$

Dans le paragraphe suivant nous avons à étudier plus amplement le cas particulier exclu, où ν est supposé égal à un nombre entier.

§ 16. Les fonctions d'Hermite de seconde espèce.

Les deux équations fonctionnelles

$$D_x H_n(x,a) = H_{n-1}(x,a),$$

$$nH_n(x,a) = xH_{n-1}(x,a) - 2a\,H_{n-2}(x,a)$$

que nous avons prises comme définition des polynomes d'Hermite, combinées par les deux valeurs initiales

$$H_0(x,a) = 1, \qquad H_1(x,a) = x,$$

montrent clairement que le polynome

$$y = H_n(x,a)$$

est intégrale particulière de l'équation différentielle linéaire et homogène du second ordre

$$(1)\qquad 2ay'' - xy' + ny = 0,$$

savoir le cas spécial exclu de l'équation générale (3) du paragraphe 15, ce qui nous conduira à représenter les $H_n(x,a)$ comme des valeurs limites des $j^{\nu}(x,a)$ et des $k^{\nu}(x,a)$.

Nous trouvons immédiatement

$$\lim_{\nu=2n} \frac{\sin\frac{\nu\pi}{2}}{\pi} j^{\nu}(x,a) = (-1)^{n-1} H_{2n}(x,a), \tag{2}$$

$$\lim_{\nu=2n+1} \frac{\cos\frac{\nu\pi}{2}}{\pi} k^{\nu}(x,a) = (-1)^{n} H_{2n+1}(x,a). \tag{3}$$

Quant à la seconde intégrale particulière de (1), posons

$$\sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot k^{2n}(x,a) = h_{2n}(x,a), \tag{4}$$

$$\sqrt{\frac{a}{\pi}} \cdot j^{2n+1}(x,a) = h_{2n+1}(x,a), \tag{5}$$

nous aurons les séries de puissances toujours convergentes

$$h_{2n}(x,a) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{\Gamma\left(s-n+\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\pi}\cdot a^{s-n}} \cdot \frac{x^{2s+1}}{(2s+1)!}, \tag{6}$$

$$h_{2n+1}(x,a) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{\Gamma\left(s-n-\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\pi}\cdot a^{s-n-1}} \cdot \frac{x^{2s}}{(2s)!}, \tag{7}$$

et il saute aux yeux que les coefficients numériques de ces deux séries de puissances sont des nombres rationnels.

Dans ce qui suit nous désignons comme fonctions d'HERMITE de seconde espèce les transcendantes entières $h_n(x,a)$, ce qui est conforme aux définitions des fonctions sphériques de seconde espèce.

Il est évident que les fonctions d'HERMITE de seconde espèce satisfont à l'équation fonctionnelle

$$D_x h_n(x,a) = h_{n-1}(x,a), \quad n \geq 1; \tag{8}$$

c'est-à-dire que l'équation différentielle (1) se transforme en cette équation aux différences finies

$$n h_n(x,a) = x h_{n-1}(x,a) - 2a h_{n-2}(x,a), \quad n \geq 2, \tag{9}$$

analogue à celle connue pour les polynomes d'HERMITE.

Cela posé, les formules générales (3) et (4) du paragraphe 7 donnent pour les fonctions d'HERMITE de seconde espèce

$$(10)\quad \binom{n+p}{n} h_{n+p}(x,a) = \sum_{s=0}^{s=n} \frac{(-1)^s (2a)^s}{s!} H_{n-s}(x,a)\, h_{p+s}(x,a),$$

$$(11)\quad H_n(x,a)\, h_p(x,a) = \sum_{0}^{s=n} (2a)^s \binom{n}{n-s} \binom{p-2s}{n-s} h_{n+p-2s}(x,a).$$

où il faut supposer $p \geq n$; les cas les plus intéressants de ces formules, savoir $p = n$, $p = n+1$, sont évidents.

Quant au déterminant fonctionnel de l'équation différentielle (1), la formule (20) du paragraphe 15 donnera, en vertu des définitions (2), (3), (4), (5),

$$(12)\quad H_n(x,a)\, h_n'(x,a) - H_n'(x,a)\, h_n(x,a) = \frac{(2a)^n}{n!} \cdot e^{\frac{x^2}{4a}},$$

formule qui est applicable pour $n \geq 0$; soit $n \geq 1$, la formule en question se présente aussi dans cette autre forme

$$(13)\quad H_n(x,a)\, h_{n-1}(x,a) - H_{n-1}(x,a)\, h_n(x,a) = \frac{(2a)^n}{n!} \cdot e^{\frac{x^2}{4a}}.$$

Cela posé, il est évident que la formule (12) donnera pour $n = 0$

$$(14)\quad h_0'(x,a) = e^{\frac{x^2}{4a}},$$

de sorte que la fonction $h_0(x,a)$ n'est autre chose que la transcendante de KRAMP, savoir

$$(15)\quad h_0(x,a) = \int_0^x e^{\frac{x^2}{4a}} dx,$$

et il saute aux yeux, en vertu de (8), que la fonction générale de seconde espèce $h_n(x,a)$ peut être obtenue en intégrant n fois par rapport à x la transcendante de KRAMP.

Appliquons maintenant l'équation (13), nous aurons successivement, en posant $n = 1, 2, \ldots$, les expressions suivantes

$$h_1(x,a) = x h_0(x,a) - 2a e^{\frac{x^2}{4a}},$$

$$h_2(x,a) = \left(\frac{x^2}{2} - a\right) h_0(x,a) - ax e^{\frac{x^2}{4a}},$$

. . . . . ,

ce qui nous conduira à la formule générale

$$(16)\quad h_n(x,a) = H_n(x,a)\int_0^{ix} e^{\frac{x^2}{4a}} dx - \frac{2a}{n!} G_{n-1}(x,a)\, e^{\frac{x^2}{4a}}, \quad n \geq 1,$$

où les $G_n(x,a)$ sont les polynomes étudiés dans le paragraphe 8.

En effet, on voit immédiatement que la formule (16) est vraie pour $n = 1, 2, \ldots$; introduisons ensuite dans (13) les expressions des trois fonctions du second espèce tirées de (16), nous trouvons précisément la formule (2) du paragraphe 8, savoir la définition des $G_n(x,a)$.

Il est évident que la formule (16) est analogue à celle qui exprime la fonction sphérique générale de seconde espèce.[1] On voit du reste que la formule (16) est entièrement différente de celle étudiée par LAGUERRE.[2]

Différentions maintenant par rapport à x la formule (16), puis appliquons les identités

$$D_x H_n(x,a) = H_{n-1}(x,a), \quad D_x h_n(x,a) = h_{n-1}(x,a),$$

il résulte

$$2aG'_{n-1}(x,a) + xG_n(x,a) = n!\, H_n(x,a) + 2anG_{n-2}(x,a),$$

d'où, en éliminant, en vertu de la formule (2) du paragraphe 8, savoir

$$H_{n-1}(x,a)\, G_{n-1}(x,a) = n H_n(x,a)\, G_{n-2}(x,a) + (2a)^{n-1},$$

la fonction G_{n-2}, il résulte pour $G_{n-1}(x,a)$ cette équation

[1] Voir par exemple HEINE, Handbuch der Kugelfunktionen, t. I, p. 141; Berlin 1878.

[2] Bulletin de la Société mathématique de France, t. 7, p. 12—16; 1879. Œuvres, t. I, p. 415—419.

différentielle et non-homogène du premier ordre

$$(17)\quad G'_{n-1}(x,a)+\left(\frac{x}{2a}-\frac{H_{n-1}(x,a)}{H_n(x,a)}\right)G_{n-1}(x,a)=\frac{n!}{2a}H_n(x,a)-\frac{(2a)^{n-1}}{H_n(x,a)}.$$

Or, cette équation différentielle qui est facile à intégrer ne donne aucune expression simple du polynome $G_n(x,a)$.

En effet, intégrons comme ordinairement l'équation en question, il résulte

$$(18)\quad G_n(x,a)=e^{-\frac{x^2}{4a}}H_n(x,a)\left(\frac{n!}{2a}\int_0^x e^{\frac{x^2}{4a}}dx-(2a)^{n-1}\int\frac{e^{\frac{x^2}{4a}}}{(H_n(x,a))^2}dx\right).$$

Posons ensuite, dans l'équation différentielle (1),

$$y=H_n(x,a)\int z\,dx,$$

il résulte pour la fonction de seconde espèce

$$(19)\qquad h_n(x,a)=\frac{(2a)^n H_n(x,a)}{n!}\int\frac{e^{\frac{x^2}{4a}}}{(H_n(x,a))^2}dx.$$

Décomposons maintenant la fraction

$$\frac{1}{(H_n(x,a))^2},$$

puis intégrons par parties la seconde expression qui figure au second membre de (18), nous retrouvons, pour $G_{n-1}(x,a)$, l'expression curieuse indiquée dans la formule (12) du paragraphe 9.

Revenons maintenant à l'équation différentielle d'Hermite, savoir l'équation (1) du paragraphe présent, puis différentions $(n+p)$ fois par rapport à x, il résulte

$$(20)\qquad 2az''-xz'-pz=0,\qquad p\geq 0,$$

où nous avons posé pour abréger

$$(21)\qquad z=y^{(n+p)}.$$

Or, l'équation différentielle ainsi obtenue étant de la même forme que l'équation (21) du paragraphe 15, nous avons dès à présent ces deux intégrales particulières

$$z_1 = e^{\frac{x^2}{4a}} H_{p-1}(x, -a), \qquad z_2 = e^{\frac{x^2}{4a}} h_{p-1}(x, -a),$$

ce qui donnera une identité de la forme

$$D_x^{n+p+1} h_n(x, a) = D_x^p e^{\frac{x^2}{4a}} = K e^{\frac{x^2}{4a}} H_p(x, -a),$$

où K est une constante ; c'est-à-dire que nous venons de retrouver la formule différentielle d'HERMITE (4) du paragraphe 10.

§ 17. Sur une intégrale définie.

Supposons que la variable x ne soit pas réelle, puis supposons

$$\Re(a) > 0, \tag{1}$$

il est évident que l'intégrale définie

$$z^\nu(x, a) = \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{t^2}{4a}} (x-t)^\nu \, dt \tag{2}$$

a un sens quel que soit l'exposant ν, tandis que l'existence de la fonction $z^\nu(x, a)$ exige que ν ne soit pas égal à un négatif entier.

Supposons encore

$$\Re(\nu) > -1, \tag{3}$$

il est évident que l'intégrale en question existe aussi pour des valeurs réelles de x.

Revenons maintenant au cas général, où la variable x n'est pas supposée réelle, il est évident que la fonction $z^\nu(x, a)$ satisfait à l'équation fonctionnelle

$$D_x z^\nu(x, a) = z^{\nu-1}(x, a). \tag{4}$$

De plus, l'identité évidente

$$(x-t)^\nu = x(x-t)^{\nu-1} - t(x-t)^{\nu-1}$$

donnera

$$\nu z^\nu(x, a) = x D_x z^\nu(x, a) - \frac{1}{\Gamma(\nu)} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{t^2}{4a}} (x-t)^{\nu-1} z \, dt,$$

de sorte que nous aurons, en intégrant par parties, pour le fonction

$$z = z^{\nu}(x, a)$$

cette équation différentielle linéaire et homogène du second ordre

$$2az'' + xz' - \nu z = 0, \tag{5}$$

obtenue de l'équation (3) du paragraphe 15 en y changeant le signe de a.

Remarquons maintenant que la fonction $z^{\nu}(x, a)$ satisfait à la condition (4), il résulte par conséquent une expression de la forme

$$z^{\nu}(x, a) = \alpha(\nu, a)\, j^{\nu}(x, -a) + \alpha(\nu-1, a)\, k^{\nu}(x, -a), \tag{6}$$

où $\alpha(\nu, a)$ désigne une fonction périodique de ν, en ayant la période additive $+2$, savoir

$$\alpha(\nu+2, a) = \alpha(\nu, a).$$

Quant à la détermination de $\alpha(\nu, a)$, posons dans (6) $x = 0$, il résulte

$$z^{\nu}(0, a) = \alpha(\nu, a)\, j^{\nu}(0, -a). \tag{7}$$

Posons ensuite pour fixer les idées

$$(-1)^{\rho} = e^{\pi\rho i},$$

la formule (7) donnera, en vertu de (2),

$$\alpha(\nu, a)\, \Gamma\left(-\frac{\nu}{2}\right) a^{\frac{\nu}{2}} e^{\frac{\nu\pi i}{2}} = \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{t^2}{4a}} (-t)^{\nu} dt,$$

ou bien, après une légère transformation,

$$\alpha(\nu, a)\, \Gamma\left(-\frac{\nu}{2}\right) a^{\frac{\nu}{2}} e^{\frac{\nu\pi i}{2}} = \frac{1+e^{\nu\pi i}}{\Gamma(\nu+1)} \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{t^2}{4a}} t^{\nu} dt,$$

ce qui donnera, en vertu de la formule intégrale

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{t^2}{4a}} t^{\nu} dt = 2^{\nu} a^{\frac{\nu+1}{2}} \Gamma\left(\frac{1+\nu}{2}\right), \quad \Re(\nu) > -1,$$

bien connue de la théorie de la fonction gamma,

$$a(\nu, a)\, \Gamma\left(-\frac{\nu}{2}\right) = \frac{2^{\nu+1} a^{\frac{1}{2}}\, \Gamma\left(\frac{\nu+1}{2}\right) \cos\frac{\nu\pi}{2}}{\Gamma(\nu+1)}.$$

Appliquons ensuite les identités

$$\sqrt{\pi}\, \Gamma(\nu+1) = \Gamma\left(\frac{\nu+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu}{2}+1\right) 2^{\nu},$$

$$\Gamma\left(1+\frac{\nu}{2}\right) \Gamma\left(-\frac{\nu}{2}\right) = -\frac{\pi}{\sin\frac{\nu\pi}{2}},$$

il résulte

$$a(\nu, a) = -\sqrt{\frac{a}{\pi}}\, \sin\nu\pi,$$

ce qui donnera finalement

$$(8) \qquad \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{t^2}{4a}} (x-t)^{\nu} dt = \sqrt{\frac{a}{\pi}}\, \sin\nu\pi \left(k^{\nu}(x, -a) - j^{\nu}(x, -a)\right).$$

Soit particulièrement ν égal à un entier non négatif, savoir

$$\nu = n,$$

il résulte, en vertu des formules (2) et (3) du paragraphe précédent,

$$(9) \qquad H_n(x, -a) = \frac{1}{n!} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{t^2}{4a}} (x-t)^n dt,$$

formule qui est applicable pour une valeur quelconque de la variable x.

Revenons maintenant à la formule générale (8), puis introduisons $-\nu$ à la place de ν, il résulte après une légère modification

$$(10) \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{t^2}{4a}}}{(t-x)^{\nu}} dt = \frac{e^{-\nu\pi i}}{\Gamma(\nu)} \sqrt{\frac{a}{\pi}} \left(j^{\nu}(x, -a) - k^{\nu}(x, -a)\right).$$

Cela posé, nous avons à étudier l'intégrale définie

$$(11) \qquad K_n(x, a) = \frac{n!}{(2a)^n \sqrt{4\pi a}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H_n(t, a)\, e^{-\frac{t^2}{4a}}}{x-t} dt,$$

où la variable x ne doit jamais être réelle ; la formule récursive (2) du paragraphe 11 donnera immédiatement

$$(12) \qquad K_n(x, a) = \frac{n!}{\sqrt{4\pi a}} \cdot \int_x^{+\infty} \frac{e^{-\frac{t}{4a}}\, dt}{(x-t)^{n+1}},$$

d'où, en vertu de (10),

$$(13) \qquad K_n(x, a) = \frac{1}{2\pi}\left(j^{-n-1}(x, -a) - k^{-n-1}(x, -a)\right).$$

La formule (12) nous fournit un simple moyen pour développer en série asymptotique la fonction $K_n(x, a)$.

A cet effet, prenons pour point de départ l'identité évidente

$$\frac{1}{x-t} = \frac{1}{x} + \frac{t}{x^2} + \frac{t^2}{x^3} + \cdots + \frac{t^{r-1}}{x^r} + \frac{t^r}{x^r(x-t)};$$

différentions ensuite n fois par rapport à t, un simple calcul donnera cette autre identité

$$(14) \qquad \frac{1}{(x-t)^{n+1}} = \sum_{s=0}^{s=r-n-1} \binom{n+s}{s} \frac{t^s}{x^{n+s+1}} + \frac{1}{x^r} \cdot \sum_{s=0}^{s=n} \binom{r}{n-s} \frac{t^{r-n+s}}{(x-t)^{s+1}}.$$

Posons ensuite dans (14) $m = n+r$, puis introduisons dans (12) l'expression ainsi obtenue, il résulte, en vertu des formules intégrales que nous venons d'appliquer,

$$(15) \qquad K_n(x, a) = \sum_{s=0}^{\leq \frac{m-1}{2}} \frac{(n+2s)!\, a^s}{s!\, x^{n+2s+1}} + R_m(x),$$

où nous avons posé pour abréger

$$(16) \qquad R_m(x) = \frac{n!}{x^m \cdot n! \sqrt{4\pi a}} \cdot \sum_{s=0}^{s=n} \binom{m-n}{n-s} \int_\alpha^x \frac{e^{-\frac{t}{4a}}\, t^{m+s}}{(x-t)^{s-1}}\, dt :$$

c'est-à-dire que nous avons tout d'abord à étudier une intégrale de la forme

$$(17)\quad I_{p,q} = \int_{x}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{t^2}{4a}} t^p}{(x-t)^q}\, dt = \int_0^{\infty} e^{-\frac{t^2}{4a}} \left(\frac{1}{(x-t)^q} + \frac{(-1)^p}{(x+t)^q} \right) t^p\, dt\,,$$

où p et q sont des positifs entiers, tandis que la variable x ne doit jamais être réelle.

A cet effet, posons tout d'abord

$$a = \alpha + i\beta\,,\quad \alpha > 0\,,$$

il résulte

$$(18)\qquad \left| e^{-\frac{t^2}{4a}} \right| = e^{-\frac{t^2\alpha}{4(\alpha^2+\beta^2)}} \leq e^{-\frac{t^2}{|4a|}}\,;$$

posons ensuite

$$x = \rho e^{i\theta}\,,\quad \theta \neq p\pi\,,$$

nous aurons

$$|x-t|^2 = t^2+\rho^2-2t\rho\cos\theta = (t+\rho)^2 - 4\rho t\cos^2\frac{\theta}{2}\,,$$

de sorte que l'inégalité évidente

$$(t+\rho)^2 \geq 4\rho t$$

donnera immédiatement

$$|x-t|^2 \geq (t+\rho)^2 \sin^2\frac{\theta}{2} \geq \rho^2 \sin^2\frac{\theta}{2}\,.$$

Remplaçons ensuite, dans l'inégalité que nous venons d'obtenir, x par $-x$, savoir θ par $\theta \pm \pi$, nous aurons de même

$$|x+t|^2 \geq \rho^2 \cos^2\frac{\theta}{2}\,.$$

Cela posé, il résulte, en vertu de (17) et (18),

$$|I_{p,q}| < \frac{1}{\rho^q}\left(\frac{1}{\left|\cos\frac{\theta}{2}\right|^q} + \frac{1}{\left|\sin\frac{\theta}{2}\right|^q} \right) \cdot \int_0^{\infty} e^{-\frac{t^2}{|4a|}} t^p\, dt\,,$$

ou, ce qui est la même chose,

$$(19)\quad |I_{p,q}| < \frac{2^p}{\rho^q}\left(\frac{1}{\left|\cos\frac{\theta}{2}\right|^q} + \frac{1}{\left|\sin\frac{\theta}{2}\right|^q} \right) \Gamma\left(\frac{p+1}{2}\right) \cdot |a|^{\frac{p+1}{2}}\,.$$

Remarquons maintenant que la formule (16) donnera

$$|R_m(x)| \leq \frac{n!}{\rho^{m+n}\sqrt{4\pi a}} \cdot \sum_{s=0}^{s=n} \binom{m-n}{n-s} I_{m+s,\,s+1},$$

nous aurons évidemment

$$R_m(x)| < \frac{n!\,(1+\varepsilon)}{\rho^{m+n}\sqrt{4\pi a}} \binom{m}{n} I_{m,1},$$

où ε désigne une quantité positive qui s'évanouira quand nous faisons croître au delà de toute limite $\rho = |x|$.

Appliquons ensuite la formule (19), il résulte finalement

$$(20)\quad |R_m(x)| < \frac{m!\,(1+\varepsilon)\,2^{m-1}}{\rho^{m+n+1}\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{|\cos\frac{\theta}{2}|} + \frac{1}{|\sin\frac{\theta}{2}|} \right) \Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right) |a|^{\frac{m}{2}};$$

c'est-à-dire que nous venons de démontrer le théorème suivant :

I. Supposons que la variable x ne soit pas réelle, nous aurons la série asymptotique

$$(21)\qquad K_n(x,a) \sim \sum_{s=0}^{s=\frac{m-1}{2}} \frac{(n+2s)!\,a^s}{s!\,x^{n+2s+1}}, \qquad \Re(a) > 0,$$

dont le terme de reste est déterminé à l'aide de la formule (20).

Il saute aux yeux que la formule (20) donnera immédiatement cet autre théorème :

II. Supposons

$$(22)\qquad x = |x|e^{i\theta}, \quad \pi - \alpha \geq |\theta| \geq \alpha > 0, \quad \Re(a) > 0,$$

la fonction transcendante $K_n(x,a)$ convergera, quel que soit l'indice n, uniformément à zéro quand nous faisons croître au delà de toute limite $|x|$.

Posons maintenant, d'un point de vue formel, sans question sur la convergence,

$$(23)\qquad \frac{1}{y-x} = \sum_{n=0}^{n=\infty} K_n(y,a)\,H_n(x,a),$$

puis appliquons formellement la formule (9) du paragraphe 11, nous verrons que $K_n(y, a)$ se détermine à l'aide de la formule intégrale obtenue de (11) en posant y à la place de x; c'est-à-dire que le coefficient $K_n(y, a)$ est défini, pourvu que y ne soit pas réel.

Appliquons ensuite la formule (11) du paragraphe 13, nous trouvons la série divergente

$$K_n(y, a) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(n+2s)!\, a^s}{s!\, y^{n+2s+1}}, \tag{24}$$

obtenue de la série asymptotique (21) en y faisant croître au delà de toute limite m, puis remplaçant x par y; c'est-à-dire qu'un développement de la forme (23) n'existe pas.

Cela posé, il est évident que la méthode classique, inventée par CH. NEUMANN, et appliquée par l'illustre géomètre pour développer une fonction analytique en séries des fonctions sphériques ou des fonctions cylindriques, n'est pas applicable dans les recherches sur la possibilité de développer une fonction analytique en série de polynomes d'HERMITE.

§ 18. Sur le produit de deux fonctions d'Hermite.

Soient y et z des intégrales quelconques des équations différentielles d'HERMITE

$$y'' - \frac{x}{2a}y' + \frac{\mu}{2a}y = 0, \quad z'' - \frac{x}{2a}z' + \frac{\nu}{2a}z = 0, \tag{1}$$

nous avons à étudier le produit

$$u = yz.$$

A cet effet, nous aurons en différentiant deux fois par rapport à x

$$u'' = y''z + z''y + 2y'z',$$

d'où, en vertu de (1),

$$u'' - \frac{x}{2a}u' + \frac{\mu+\nu}{2a}u = 2y'z'. \tag{2}$$

Différentions encore une fois par rapport à x cette dernière identitè, le même procédé donnera

$$u^{(3)} - \frac{x}{2a}u'' + \frac{3\mu+\nu-1}{2a}u' = \frac{2x}{a}y'z' + \frac{\mu-\nu}{a}y'z,$$

d'où en éliminant, à l'aide de (2), le produit $y'z'$

$$(3)\quad u^{(3)} - \frac{3x}{2a}u'' + \left(\frac{3\mu+\nu-1}{2a} + \frac{x^2}{2a^2}\right)u' - \frac{(\mu+\nu)x}{2a^2}u = \frac{\mu-\nu}{a}y'z.$$

Soit particulièrement $\mu = \nu$, nous aurons par conséquent le théorème suivant:

I. Le produit de deux intégrales quelconques de l'équation différentielle

$$2ay'' - xy' + \mu y = 0$$

est toujours intégrale de cette équation différentielle homogène et linéaire du troisième ordre

$$(4)\quad 2a^2u''' - 3axu'' + \left(x^2 + a(4\mu-1)\right)u' - 2\mu x u = 0.$$

Quant au cas général, où μ et ν sont différents entre eux, nous avons à différentier encore une fois par rapport à x l'identité (3), ce qui donnera, en vertu de (1),

$$u^{(4)} - \frac{3x}{2a}u^{(3)} + \left(\frac{3\mu+\nu-4}{2a} + \frac{x^2}{2a^2}\right)u'' - \frac{\mu+\nu-2}{2a^2}xu' +$$

$$+ \frac{\mu(\mu-\nu)-(\mu+\nu)}{2a^2}u = \frac{(\mu-\nu)x}{2a^2}y'z + \frac{\mu-\nu}{a}y'z'.$$

Éliminons ensuite, en vertu de (2) et (3), les deux produits $y'z'$ et $y'z$, il résulte cet autre théorème:

II. Soient y et z des intégrales quelconques des équations (1), le produit

$$u = yz$$

est toujours intégrale de cette équation différentielle linéaire et homogène du quatrième ordre

$$(5)\quad \left\{ \begin{array}{l} 4a^3 u^{(4)} - 8a^2 x u^{(3)} + \left(5x^2 + 4a(\mu+\nu-2)\right) u'' - \\ - \left((6\mu+4\nu-6)ax + x^3\right) u' + \left(\left((\mu-\nu)^2 - 2(\mu+\nu)\right) a + (\mu+\nu) x^2\right) u \end{array} \right. = 0.$$

On voit que ces résultats obtenus pour le produit de deux fonctions d'HERMITE sont parfaitement analogues à ceux connus pour le produit de deux fonctions métasphériques.

TABLE DES MATIÈRES.

Page

Introduction 3

Chapitre I. Sur les suites harmoniques.

§ 1. Définition et propriétés fondamentales 8
§ 2. Sur une formule de M. Appell 11
§ 3. Étude d'un cas spécial 13
§ 4. Applications sur les fonctions de Bernoulli 18
§ 5. Applications sur les fonctions d'Euler 24

Chapitre II. Les polynomes d'Hermite.

§ 6. Définition des polynomes d'Hermite 26
§ 7. Formules récursives générales 30
§ 8. Les polynomes $G_n(x, a)$ 34
§ 9. Sur deux classes d'équations algébriques 36

Chapitre III. Applications de la fonction exponentielle.

§ 10. Les formules d'Hermite et de M. Appell 41
§ 11. Formules intégrales d'Hermite 44
§ 12. Les fonctions ultrasphériques et les polynomes d'Hermite . . 47
§ 13. Sur les séries de polynomes d'Hermite 50
§ 14. Développements élémentaires 56

Chapitre IV. Les fonctions de seconde espèce.

§ 15. Intégration d'une équation aux différences finies 60
§ 16. Les fonctions d'Hermite de seconde espèce 65
§ 17. Sur une intégrale définie 70
§ 18. Sur le produit de deux fonctions d'Hermite 76

ERRATA

Page 7, ligne 4, trancendantes, lisez transcendantes

» 11, » 17, Appel, lisez Appell

» 20, » 3, ajoutez $-\sum_{s=n}^{s=\infty} \frac{(-1)^s (2\pi x)^{2s}}{(2s)!}$

ibid., » 17, ajoutez $-\sum_{s=n}^{s=\infty} \frac{(-1)^s (2\pi x)^{2s+1}}{(2s+1)!}$

Forelagt paa Mødet d. 19. Okt. 1917.
Færdig fra Trykkeriet d. 3. Maj 1918.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. I, 7.

OM TOWNSENDS TEORI FOR STØDIONISATION

AF

P. O. PEDERSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1918

UDGIVET PAA
CARLSBERGFONDETS
BEKOSTNING

1. Townsends Teori for Stødionisation gaar i sin simpleste Form[1] som bekendt ud paa, at der ved Sammenstød mellem en Ion og et neutralt Molekule sker Ionisation af dette, hvis Ionens Hastighed v for Sammenstødet tilfredsstiller Betingelsen

$$v \geqq v_0, \tag{1}$$

idet

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = e V_0, \tag{2}$$

hvor m er Ionens Masse, e dens Ladning, og hvor V_0 er en vis konstant Spænding, der kun afhænger af Molekulets og Ionens Natur. v_0 kaldes Ioniseringshastigheden og V_0 Ioniseringsspændingen.

For Simpelheds Skyld betragter vi i det følgende kun det Tilfælde, hvor de aktive Ioner er fri Elektroner med Ladningen $-e$ og Massen m. I Townsends simple Teordi behandles dette Problem ud fra følgende Forudsætninger: 1. Elektronernes — af det elektriske Felt frembragte — Hastigheder er saa store, at man uden større Fejl kan se bort fra Elektronernes og Molekulernes termiske Hastigheder. 2. Sammenstød mellem Elektroner og Molekuler foregaar uelastisk, saaledes at Elektronen efter Sammenstødet atter er fri, men har Hastigheden Nul. 3. De ved Ionisation frigjorte Elektroner har ligeledes Hastigheden Nul.

Er den elektriske Kraft $-X$ Volt pr. cm, og har en Elektron mellem to Sammenstød gennemløbet Vejen l cm. saa svarer dertil Spændingsfaldet $V = Xl$ Volt. For $V \geq V_0$

[1] Se J. S. Townsend: Electricity in gases. Oxford 1915.

resulterer ifølge Forudsætningerne det ny Sammenstød i Ionisation, for $V < V_0$ derimod ikke. Er Elektronens fri Middelvejlængde L, saa er Sandsynligheden s for, at et nyt Stød giver Ionisation bestemt ved

$$s = \varepsilon^{-\frac{l_0}{L}}, \tag{3}$$

hvor

$$l_0 = \frac{V_0}{X}. \tag{4}$$

Antallet α af ioniserende Sammenstød pr. cm af Elektronens Bane er derfor

$$\alpha = \frac{1}{L}\varepsilon^{-\frac{l_0}{L}}. \tag{5}$$

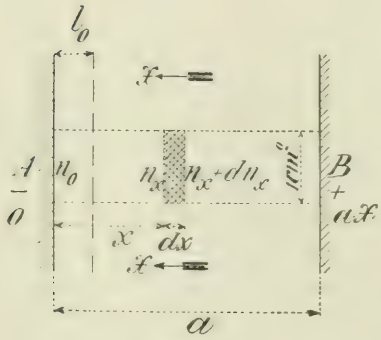


Fig. 1.

Under Benyttelse af Ioniseringstallet α beregner Townsend Ioniseringsstrømmen mellem to plane, parallele Elektroder A og B (Fig. 1) paa følgende Maade: Afstanden mellem A og B er a cm; den negative Elektrode A har Potentialet Nul, medens B har Potentialet $+ X \cdot a$ Volt; der frigøres ved A n_0 Elektroner pr. Sekund pr. cm^2. Antallet af Elektroner, der pr. Sekund passerer 1 cm^2 i Afstanden x fra A, kaldes n_x; man har da

$$dn_x = n_x \cdot \alpha dx, \tag{6}$$

hvoraf faas

$$n_x = n_0 \cdot \varepsilon^{\alpha x}, \tag{7}$$

eller

$$\frac{n_a}{n_0} = \varepsilon^{\alpha a}. \tag{8}$$

Fremgangsmaaden ved den experimentale Bestemmelse af α og V_0 er følgende: n_0 og n_a bestemmes ved Strøm-

maaling; af Ligning (8) faas da Værdien af a. Derefter giver (5) den tilsvarende Værdi af l_0, idet man for L indsætter den i den kinetiske Luftteori for vedkommende Luftart fundne Middelvejlængde multipliceret med $4\sqrt{2}$[1]. Ligning (4) giver da den til l_0 svarende Værdi af V_0.

2. I den ovenfor skitserede Beregning er der imidlertid begaaet en ret betydelig Fejl. Saaledes har Partzsch[2] gjort opmærksom paa, at de fra A frigjorte Elektroner ifølge Forudsætningerne ikke kan give nogen Stødionisation, forend de har gennemløbet Vejen $l_0 = V_0/\chi$. Partzsch sætter derfor i Stedet for Elektrodernes fulde Afstand den noget mindre Længde $a - l_0$. Denne Korrektion er imidlertid ikke tilstrækkelig. Det samme gælder nemlig, som Norman Campbell allerede Aaret forud[3] har paapeget, en hvilken som helst i et Stød deltagende eller ved Stødionisation frigjort Elektron: ogsaa denne maa i det mindste gennemløbe Vejen l_0, forend den faar Mulighed for at virke ioniserende. Ligning (5) gælder saaledes ikke for Elektronens hele Bane, og man kan ikke uden videre udlede Ligning (6) af (5), men maa undersøge Forholdene noget nøjere.

3. Norman Campbell giver nemlig ikke nogen eksakt Behandling af Problemet, men nøjes med at opstille en Tilnærmelsesformel udviklet under Forudsætning af, at baade n_x og $\frac{dn_x}{dx}$ er kontinuerte Funktioner af x. Norman Campbell gør selv opmærksom paa, at denne Forudsætning ikke holder Stik, og det er i det hele taget ikke let at overse, hvor nøje Tilnærmelsen slutter sig til den eksakte Løsning. Da de Spørgsmaal, der staar i Forbindelse med Teorien for

[1] Heraf skyldes Faktoren 4, at Elektronernes Diameter er forsvindende i Sammenligning med Molekulernes; Faktoren $\sqrt{2}$, at Elektronernes Hastighed er meget større end Molekulernes.

[2] Partzsch: Ann. d. Phys. (4) 40 p. 157. 1913.

[3] Norman Campbell: Phil. Mag. (6) 23. p. 400. 1912.

Stødionisation paa flere Maader har Betydning, kan efterfølgende Behandling af Problemet maaske have nogen Interesse. De fra Elektroden A udgaaende Elektroner falder i to Grupper, 1 og 2. Til den første vil vi henregne de Elektroner, hvis første fri Vejlængde er større end l_0, og som altsaa vil virke ioniserende ved første Sammenstød. Den anden Gruppe omfatter de Elektroner, hvis første fri Vejlængde er mindre end l_0; disse første Sammenstød, der falder mellem $x = 0$ og $x = l_0$, vil ikke resultere i Ionisation.

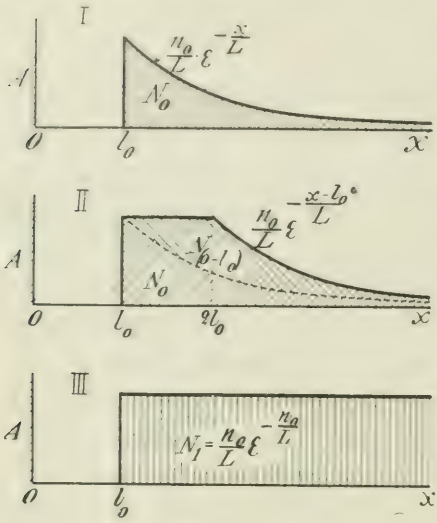


Fig. 2.

Antallet af Ionisationer, der finder Sted i Rumelementet mellem Planerne x og $x + dx$, og som skyldes den første Gruppe af Elektroner, vil vi betegne ved $N_0(x) \cdot dx$, hvor Mærketallet 0 angiver, at Elektronerne kommer direkte fra A uden mellemliggende Sammenstød.

Vi har da

$$\left.\begin{aligned} &\text{for } x < l_0\text{: } N_0(x) = 0, \\ &\text{og for } x \geq l_0\text{: } N_0(x) = \frac{n_0}{L} \cdot \varepsilon^{-\frac{x}{L}}. \end{aligned}\right\} \text{(Se Fig. 2, I)} \quad (9)$$

Vi vil derefter gaa over til at bestemme de første Ionisationer, der skyldes Gruppe 2. I Rumelementet $(y, y + dy)$, hvor y ligesom x betegner Afstanden fra A, og hvor $0 \leq y < l_0$, foregaar der $\frac{n_0}{L} \cdot dy$ Sammenstød pr. Sekund mellem Elektroner og Molekuler, men intet af disse Stød virker ioni-

serende. De næste Sammenstød, hvor disse $\frac{n_0}{L} \cdot dy$ Elektroner deltager, vil i Rumelementet $(x, x+dx)$ give $N_y(x) \cdot dx$ Ionisationer, hvor

$$\left.\begin{aligned} &\text{for } x < y + l_0\text{: } N_y(x) = 0, \\ &\text{og for } x \geq y + l_0\text{: } N_y(x) = \frac{n_0}{L} \cdot dy \cdot \varepsilon^{-\frac{x-y}{L}}. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Det samlede Antal Ionisationer $N_{(0-l_0)}(x) \cdot dx$ i Rumelementet $(x,\ x+dx)$, der skyldes Elektroner, hvis umiddelbart foregaaende Sammenstød faldt mellem $x = 0$ og $x = l_0$, er bestemt ved

$$\left.\begin{aligned} &\text{for } x < l_0\text{: } N_{(0-l_0)}(x) = 0, \\ &\text{for } l_0 \leq x \leq 2l_0\text{: } N_{(0-l_0)}(x) = \int_{y=0}^{y=x-l_0} N_y(x) \cdot dy = \frac{n_0}{L}\left(\varepsilon^{-\frac{l_0}{L}} - \varepsilon^{-\frac{x}{L}}\right), \\ &\text{og for } x > 2l_0\text{: } N_{(0-l_0)}(x) = \int_{y=0}^{y=l_0} N_y(x) \cdot dy = \frac{n_0}{L}\left(\varepsilon^{-\frac{x-l_0}{L}} - \varepsilon^{-\frac{x}{L}}\right). \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Det samlede Antal Ionisationer $N(x) \cdot dx$ i Rumelementet $(x,\ x+dx)$, der skyldes Elektroner, som enten kommer direkte fra A, eller hvis umiddelbart foregaaende Sammenstød fandt Sted indenfor Afstanden l_0 fra A, er saaledes bestemt ved

$$\left.\begin{aligned} &\text{for } x \quad l_0\text{:} \qquad N(x) = 0, \\ &\text{for } l_0 \leq x \leq 2l_0\text{: } N(x) = \frac{n_0}{L} \cdot \varepsilon^{-\frac{l_0}{L}}, \\ &\text{og for } x \quad 2l_0\text{:} \qquad N(x) = \frac{n_0}{L} \cdot \varepsilon^{-\frac{x-l_0}{L}}. \end{aligned}\right\} \text{(Se Fig. 2, II)} \quad (12)$$

Man ser let, at Antallet $N_1(x) \cdot dx$ af samtlige Ionisationer, der finder Sted i Rumelementet $(x,\ x+dx)$, og som skyldes Sammenstød med de oprindelig fra A udgaaende Elektroner, er bestemt ved

$$\left.\begin{aligned} &\text{for } x < l_0\text{: } N_1(x) = 0, \\ &\text{og for } x > l_0\text{: } N_1(x) = \frac{n_0}{L} \cdot \varepsilon^{-\frac{l_0}{L}}. \end{aligned}\right\} \text{(Fig. 2, III)} \quad (13)$$

Det samlede Antal frigjorte Elektroner af denne Klasse, som vi kalder Klasse 1, fordi de skyldes Sammenstød mellem Molekuler og de oprindelig fra A udgaaende Elektroner, er altsaa

$$n_1 = (a - l_0) \cdot \frac{n_0}{L} \cdot \varepsilon^{-\frac{l_0}{L}}. \quad (14)$$

Man kan ogsaa umiddelbart indse Rigtigheden af dette Resultat; den ovenfor fulgte Fremgangsmaade har dog den Fordel, at den giver en Del Oplysninger om Stodionisationens Geometri.

Disse n_1 Elektroner fremkalder direkte ved Sammenstød med Molekuler $N_2(x) \cdot dx$ Ionisationer i Rumelementet $(x, x + dx)$, hvor

$$\left.\begin{aligned} &\text{for } x < 2l_0\text{: } N_2(x) = 0, \\ &\text{og for } x \geq 2l_0\text{: } N_2(x) = n_0 (x - 2l_0) \left(\frac{\varepsilon^{-\frac{l_0}{L}}}{L}\right)^2. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Det samlede Antal frigjorte Elektroner af denne Klasse, som vi vil betegne Klasse 2, er følgelig

$$n_2 = n_0 \frac{(a - 2l_0)^2}{1 \cdot 2} \cdot \left(\frac{\varepsilon^{-\frac{l_0}{L}}}{L}\right)^2. \quad (16)$$

Tilsvarende er for Klasse ν:

$$\left.\begin{aligned} &\text{for } x < \nu l_0\text{: } N_\nu(x) = 0, \\ &\text{og for } x > \nu l_0\text{: } N_\nu(x) = n_0 \frac{(x - \nu l_0)^{\nu-1}}{(\nu-1)!} \cdot \left(\frac{\varepsilon^{-\frac{l_0}{L}}}{L}\right)^\nu, \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

og det samlede Antal

$$n_\nu = n_0 \frac{(a - \nu l_0)^\nu}{\nu!} \left(\frac{\varepsilon^{-\frac{l_0}{L}}}{L}\right)^\nu. \quad (18)$$

Fig. 3 viser et Eksempel paa Fordelingen af de første fire Ionisationsklasser.

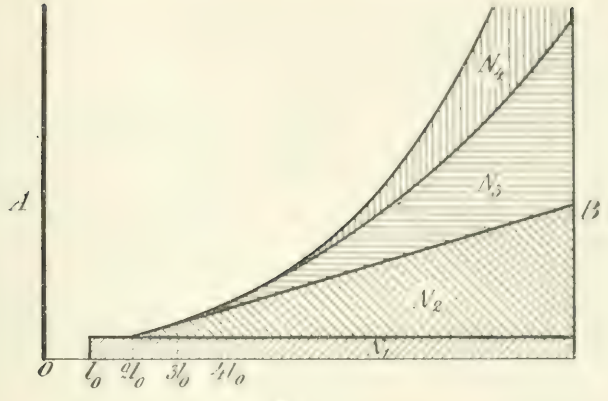


Fig. 3.

„Tyngdepunktet" for ν'ende Klasse — hvorved vi forstaar Tyngdepunktet af det Areal, der afsat i Overensstemmelse med Fig. 3 fremstiller $N_\nu(x)$ — ligger i Afstanden r_ν fra A bestemt ved

$$r_\nu = \frac{\nu}{\nu+1} \cdot (a + l_0). \tag{19}$$

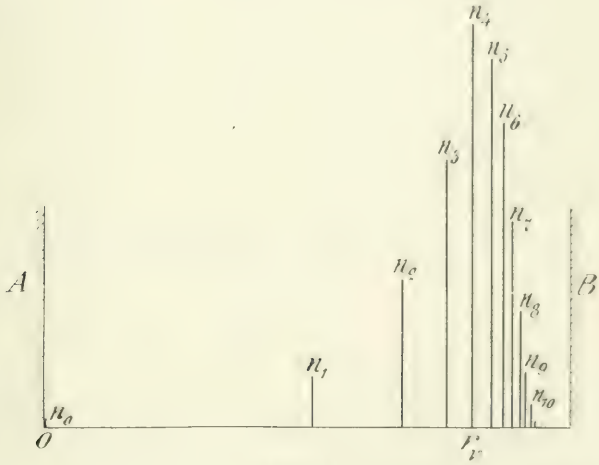


Fig. 4.

Fig. 4 viser for et bestemt Tilfælde Beliggenheden af Tyngdepunktet for de 10 første Klasser og disses relative Størrelse.

4. Af det foregaaende følger, at det samlede Antal Elektroner n_a, der naar B-Elektroden, er

$$\left.\begin{aligned} n_a = \sum_{\nu=0}^{\nu=\nu'} n_\nu &= n_0 \sum_{\nu=0}^{\nu=\nu'} \frac{(a-\nu l_0)^\nu}{\nu!} \cdot \left(\varepsilon^{-\frac{l_0}{L}}\right)^\nu \\ n_0 \sum_{\nu=0}^{\nu=\nu'} \frac{(h-\nu)^\nu}{\nu!} \cdot y^\nu &= n_0 \sum_{\nu=0}^{\nu=\nu'} \frac{\left(1-\frac{\nu}{h}\right)^\nu}{\nu!} \cdot (a\,a)^\nu, \end{aligned}\right| \quad (20)$$

hvor $h = \frac{a}{l_0}$ og $y = \frac{l_0}{L} \cdot \varepsilon^{-\frac{l_0}{L}}$, medens ν' er det største hele Tal, der er mindre end eller lig med h.

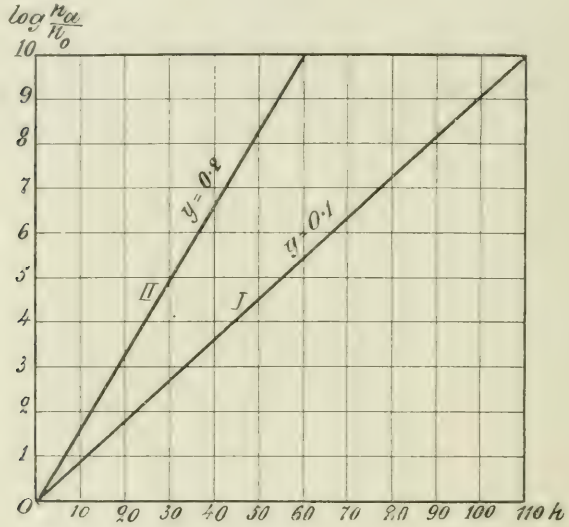


Fig. 5a.

I Fig. 5 a og 5 b fremstiller Kurverne I og II $lgn \frac{n_a}{n_0}$ som Funktion af h for henholdsvis $y = 0.1$ og 0.2. Det viser sig, at I og II meget nær er rette Linier, der skærer Abscisseaksen i Punktet $h = 1$. Det samme gælder ogsaa for andre Værdier af y; vi kan derfor med tilstrækkelig Tilnærmelse sætte

$$lgn \frac{n_a}{n_0} = \gamma y\,(h-1), \quad (21)$$

eller

$$\frac{n_a}{n_0} = \varepsilon^{\gamma y (h-1)}, \qquad (22)$$

hvor γ er en Koefficient, der kun afhænger af y.

I Stedet for Townsends Relation

$$\frac{n_a}{n_0} = \varepsilon^{\alpha a}, \qquad (8)$$

faas saaledes Ligningen

$$\frac{n_a}{n_0} = \varepsilon^{\gamma \alpha (a - l_0)}. \qquad (23)$$

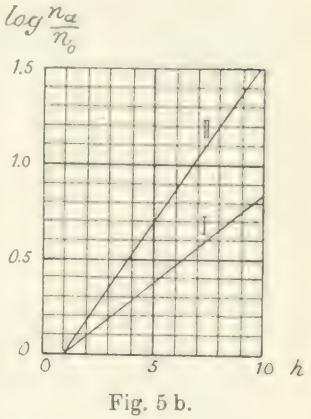


Fig. 5 b.

I nedenstaaende Tabel er opført de paa Grundlag af (20) og (21) beregnede Værdier af γ for Værdier af y mellem 0 og 0.368 $= \varepsilon^{-1}$, hvilken sidste Værdi er den højeste, y kan antage.

y	γ	y	γ	y	γ	y	γ
0.00	1.000	0.10	0.916	0.20	0.849	0.30	0.795
.01	.983	.11	.909	.21	.843	.31	.790
.02	.977	.12	.901	.22	.837	.32	.785
.03	.970	.13	.894	.23	.832	.33	.781
.04	.962	.14	.887	.24	.826	.34	.776
.05	.956	.15	.881	.25	.820	.35	.771
06	.947	.16	.874	.26	.815	.36	.766
.07	.937	.17	.868	.27	.810	.368	.763
.08	.930	.18	.861	.28	.805		
.09	.923	.19	.855	.29	.800		

5. Bestemmelsen af l_0, V_0, γ og α foretages paa Grundlag af Maalinger af sammenhørende Værdier af $\frac{n_a}{n_0}$ og a, og under Benyttelse af Ligning (21) samt ovenstaaende Tabel. Som Eksempel vil vi behandle følgende Maalingsrække af Townsend[1]):

[1] l. c. p. 277; Phil. Mag. (6). 6. p. 598. 1903.

Atm. Luft, Tryk 1 mm Hg; $L = 3{,}2.10^{-2}$ cm; $X = 350$ Volt/cm.

$a =$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.1 cm
$\frac{n_a}{n_0} =$	1	2.86	8.3	24.2	81.0	373	2250 -
$lgn\ \frac{n_a}{n_0} =$	0	1.05	2.12	3.19	4.39	5.92	7.72 -

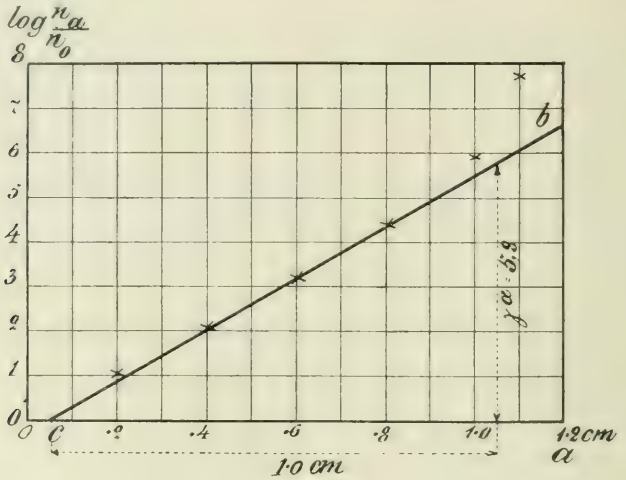


Fig. 6.

Værdierne af $lgn\frac{n_a}{n_0}$ afsættes med a som Abscisse (Fig. 6). Man sætter efter foreløbigt Skøn $l_0 = 0.05$ cm og trækker gennem det ved $0c = l_0$ bestemte Punkt c af Abscisseaksen en ret Linie cb, der for smaa Værdier af a slutter sig saa nøje som muligt til de fundne Værdier af $lgn\frac{n_a}{n_0}$. (For større Værdier af a falder $lgn\frac{n_a}{n_0}$ over Linien cb paa Grund af den af de positive Ioner bevirkede Ionisation, hvortil der her ingen Hensyn er taget). Af Fig. 6 faaes $\gamma a = 5.8$. Til $l_0 = 0.05$ cm svarer $y = \frac{l_0}{L} \cdot \varepsilon^{-\frac{l_0}{L}} = 0.328$, hvortil igen ifølge foranstaaende Tabel svarer $\gamma = 0.78$. Følgelig er $a = \frac{5.8}{0.78} = 7.44$. Heraf findes ved Benyttelse af Ligning

(5) $l_0 = 0.046$ cm, og da denne Værdi ligger tilstrækkelig nær ved den forud skønnede, er der ingen Grund til at foretage en ny Bestemmelse. For Ioniseringsspændingen faas nu $V_0 = 0.046 \cdot 350 = 16{,}1$ Volt.

6. Den Townsend'ske Teori i den simple Form giver en tilfredsstillende Forklaring paa mange Spørgsmaal vedrørende Luftarters Ionisation. Dette gælder saaledes Ionisationsstrømmens Afhængighed af Pladeafstanden, Gnistspændingens Afhængighed af Trykket, Paschens Lov[1] og Stoletows Forsøg[2]. I saa Henseende foraarsager den her indførte Korrektion ingen Forandring. Derimod er de paa Grundlag af Townsends Teori beregnede Værdier af Ioniseringsspændingen langt højere end de ad anden og mere direkte Vej af Franck og Hertz[3] og andre fundne. Her virker den indførte Korrektion i den rigtige Retning, men den er ikke tilstrækkelig til at tilvejebringe Overensstemmelse. Eksempelvis finder Townsend for atmosfærisk Luft som omtalt V_0 = ca. 20 Volt (hyppig endnu højere Værdier), medens Franck og Hertz finder omkring 10 Volt: den korrigerede Townsend'ske Teori endelig omkring 16 Volt.

[1] Paschen: Wied. Ann. 37. p. 79. 1889.
[2] Stoletow: Journ. d. phys. (2). 9. p. 418. 1890.
[3] J. Franck und G. Hertz: Phys. Zeitschr. 17. p. 409, 430. 1916. Dette Arbejde giver en Oversigt over nyere herhen hørende Arbejder.

København, i August 1917.

Forelagt paa Mødet d. 14. Decbr. 1917.
Færdig fra Trykkeriet d. 4. Marts 1918

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. I, 8.

STJERNESKUD OVER DANMARK OG NÆRMESTE OMLANDE 1913—1917

AF

TORVALD KØHL

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1918

Nedenstaaende Beretning fremkommer som Supplement til de i »Oversigt over det Kgl. danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger« 1905 Nr. 3, 1906 Nr. 3, 1907 Nr. 5, 1909 Nr. 6, 1911 Nr. 4 og 1913 Nr. 3 offentliggjorte Meteoriagttagelser. Ved Udgangen af 1917 var Antallet af indregistrerede Meteorer siden 1. Januar 1875 naaet op til 6554.

Observationskolonier.

Nr.	Aar	Station	Observator	Antal app. Baner
36	1913	Odder (»Carina«)	Torvald Køhl Johan Skakke	12
		Møens Klint	S. Kierulff	50
		København F 1	Aage Fock	1
		København F 2	S. Kierulff	1
		Helsingør	Elias Breson	17
		Jyderup	R. Malling Povlsen	14
		Nyborg	Th. Vaaben	6
		Odense	C. J. Busk	2
		Varde	N. H. Bossen	8
		Ulderup (Slesvig)	A. Bartram	12
37	1914	Odder (»Carina«)	Johan Skakke	27
		København F	S. Kierulff	35
		Barsebäck (Skaane)	W. Norlind	53
		Duedal v. Bred	J. P. Pedersen	1
		Ørum v. Daugaard	A. Laursen	1
		Overby v. Juelsminde	Th. Rasmussen	38
		Varde	N. H. Bossen	14
		Ulderup (Slesvig)	A. Bartram	28
38	1915	Odder (»Carina«)	Johan Skakke	33
		Overby v. Juelsminde	Th. Rasmussen	21
		Varde	N. H. Bossen	17
		Arløse v. Sandved	K. Kæstel	26
		Jyderup	R. Malling Povlsen	60
		København F	S. Kierulff	27
		Ulderup (Slesvig)	A. Bartram	30
		Barsebäck (Skaane)	W. Norlind	13

Nr.	Aar	Station	Observator	Antal app. Baner
39	1916	Odder (»Carina«)	Johan Skakke	6
		København F	S. Kierulff	12
		Jyderup	R. Malling Povlsen	18
		Nyborg	Th. Vaaben	5
40	1917	Odder (»Carina«)	Torvald Køhl / Johan Skakke	25
		København F	S. Kierulff	32
		København V	Paul Bergsøe	1
		Aarhus	M. P. Thomsen	1
		Frederiksværk	Aage Fock	1
		Jyderup	R. Malling Povlsen	38
		Nyborg	Th. Vaaben	41
		Husby v. Ulfborg	Th. Rasmussen	16
		Varde	N. H. Bossen	38
		Ulderup (Slesvig)	A. Bartram	4
				815

Stationerne.

Nr.	Station	G. Længde (fra Københavns Observatorium)	G. Bredde n.	Afstand fra Jordaksen	Afstand fra Ækvators Plan
1	Aarhus	2° 22′ v.	56° 9′	3560	5273
2	Arløse	1° 2′ v.	55° 16′.7	3641	5219
3	Barsebäck	0° 19′.8 ø.	55° 45′.1	3597	5248
4	Duedal	2° 23′ v.	55° 21′	3634	5223
5	Jyderup	1° 9′.3 v.	55° 39′.8	3605	5243
6	København F 1	0° 2′.4 v.	55° 40′.7	3603	5244
7	København F 2	0° 3′.5 v.	55° 41′.1	3603	5244
8	København F	0° 3′.1 v.	55° 41′.7	3602	5245
9	København V	0° 2′ v.	55° 40′.7	3603	5244
10	Møens Klint	0° 4′ v.	54° 55′	3673	5196
11	Nyborg	1° 47′ v.	55° 18′.7	3638	5221
12	Odder (»Carina«)	2° 25′.7 v.	55° 58′.4	3577	5262
13	Odense	2° 11′.1 v.	55° 23′.4	3631	5225
14	Overby	2° 34′ v.	55° 45′	3597	5248
15	Ulderup	2° 54′.3 v.	54° 58′.3	3668	5199
16	Varde	4° 5′.8 v.	55° 37′.2	3609	5240
17	Ørum	2° 49′ v.	55° 44′	3599	5247

Stationsparrene.

Nr.	Stationspar	Længde-differens	(A)	D	log A
1	I. Odense II. København F	2° 8′.7	102° 32′.1	7° 49′.8	2.1443
2	I. Odder II. Jyderup	1° 16′.4	71° 22′.5	+12° 40′.0	1.9378
3	I. Nyborg II. Møens Klint	1° 43′.0	73° 18′.3	+12° 16′.7	2.0703
4	I. Odense II. København F2	2° 7′.6	102° 51′.0	+ 7° 53′.2	2.1413
5	I. Orum II. Duedal	0° 26′.0	38° 8′.5	+28° 20′.3	1.7068
6	I. Varde II. Odder	1° 40′.1	108° 5′.0	+11° 21′.3	2.0482
7	I. Overby II. København F	2° 30′.9	89° 32′.0	+ 1° 5′.0	2.2015
8	I. Odder II. Barsebäck	2° 45′.5	84° 53′.0	+ 4° 36′.3	2.2414
9	I. Overby II. Barsebäck	2° 53′.8	90° 0′.0	0° 0′.0	2.2597
10	I. Jyderup II. København F	1° 6′.2	93° 18′.0	+ 1° 39′.0	1.8417
11	I. Varde II. Barsebäck	4° 25′.6	94° 44′.0	+ 1° 39′.0	2.4438
12	I. Varde II. Arløse	3° 3′.8	82° 6′.0	+ 6° 6′.0	2.2958
13	I. Ulderup II. København F	2° 51′.2	111° 44′.4	+13° 24′.3	2.2976
14	I. Aarhus II. København V	2° 20′.0	74° 45′.0	+10° 48′.0	2.1897
15	I. Ulderup II. Barsebäck	3° 14′.1	111° 1′.2	+12° 41′.9	2.3482
16	II. Varde II. Jyderup	2° 56′.5	92° 47′.1	+ 0° 55′.7	2.2678
17	I. Husby II. Jyderup	3° 15′.0	75° 59′.0	+10° 29′.5	2.3308
18	I. Varde II. Ulderup	1° 11′.5	53° 8′.0	+22° 59′.0	2.0212
19	I. Odder II. København F	2° 22′.6	82° 0′.0	+ 6° 26′.0	2.1811
20	I. Husby II. Odder	1° 58′.6	78° 59′.5	+ 8° 35′.8	2.1042
21	I. Husby II. Varde	0° 18′.5	18° 12′.6	+33° 26′.0	1.8717
22	I. Nyborg II. København F	1° 43′.9	109° 15′.7	+11° 46′.2	2.0706

I betegner den vestlige, II den østlige Station. (A) og D betegner henholdsvis Rektascension og Deklination for det Punkt paa Himlen, der træffes af en ret Linie fra Station I gennem Station II ved $0^h0^m0^s$ Stjernetid for Station I.

Simultan-Iagttagelser.

Nr.	Tid	Station	Meteorets Begyndelse α	Meteorets Begyndelse δ	Meteorets Ende α	Meteorets Ende δ	Størrelse	Anmærkninger
			°	°	°	°		
123	1913, April 8, 9^h5^mpm.[1]	Odense.....	(290+67)		(342+64)		♀	[2] Farven dyb gul.
			290+69		342+63			
		København F 1	(49+54)		(39+40)		♀	Vifteformig Hale.
			49+53		39+42.5			
124	1913, Aug. 9, $10^h42^m30^s$pm.	Odder.....	(340+65)		(317+59)		2	Stribe.
			336+64		317+59			
		Jyderup.....	(225+70)		(214+56)		2	Svag Hale.
			222+71.5		213+54			
125	1913, Aug. 12, $10^h14^m4^s$pm.	Nyborg	....		(9+28)		4	Lang Hale.
			....		12+26			
		Møens Klint..	....		172+46)		4	Hale.
			....		172+49			
126	1913, Oktbr. 21, 10^h43^mpm.	Odense.....	....		(78+29)		1	
			....		80+30			
		København F 2	....		(321+25)		1	
			....		324+24			
127	1914, Marts 29, 8^h53^mpm.	Ørum.....	(245+85)		(290+45)			Ildkugle.
			248+81		290+45			
		Duedal.....	(335+64)		(305+44)			Ildkugle.
			339+65		305+45			
128	1914, Aug. 11, 11^h29^mpm.	Varde.....	....		(43+42)		2	Hale.
			....		40+40			
		Odder.....	....		(319+69)		1	
			....		320+70			
129	1914, Aug. 12, $10^h34^m47^s$pm.	Overby	(336+33)		(320+24)			
			338+34		321+25			
		København F.	(252+39)		(252+22)		3	Hale.
			252+36		252+22			
130	1914, Aug. 12, $10^h44^m30^s$pm.	Odder.....	(242+48)		(246+27)		♀	Hale.
			242+48		246+26			
		Barsebäck....	(214+25)		(221+14)		2	
			214+23.5		221+15.5			

[1] Mellemeuropæisk Zonetid.

[2] De i Parentes satte Positioner er de *observerede*, de andre de *korrigerede*.

Nr.	Tid	Station	Meteorets Begyndelse α	Meteorets Begyndelse δ	Meteorets Ende α	Meteorets Ende δ	Størrelse	Anmærkninger
			°	°	°	°		
131	1914, Aug. 12, $11^h15^m50^s$pm.	Overby	(319+20)		(305+12)			
			319+20		305+12			
		København F.	(244+13)		(242+4)		2	Rødt.
			243+11.5		242+6.5			
132	1914, Aug. 12, 11^h21^mpm.	Overby	....		(334+17)			Klart.
			....		335+18			
		Barsebäck	....		(256+16)		2	
			....		257+13.5			
133	1915, Aug. 11, $10^h30^m9^s$pm.	Jyderup	(286+45)		....		2	Gult.
			285+46		....			
		København F.	(233+27)		....		2	
			233+25		....			
134	1915, Aug. 11, 10^h42^mpm.	Ulderup	....		(295.5+11)		3	
			....		296+11			
		København F.	....		(236+7)		3	
			....		239+9			
135	1915, Aug. 12, 10^h1^mpm.	Varde	(25+49)		(15+48)		2	Lille Hale.
			25+48		11+47.5			
		Barsebäck ...	(190+55)		(205+32)		2	Hale. 1s.
			190+55.5		204+35			
136	1915, Aug. 12, $10^h40^m5^s$pm.	Varde	(16+41)		(8+38)		5	Lille Hale.
			19 40		8 42			
		Arlose	(185+60)		(200+39)		2	Hurtigt.
			190+62		(220.5+36)			
137	1915, Aug. 12, 10^h42^spm.	Ulderup	....		(51+30)		3	
			....		49+30.5			
		Barsebäck	....		(222+22)			Svagt.
			....		222+24			
138	1915, Aug. 12, $11^h18^m22^s$pm.	Odder	(339+1)		(355+6)		1	Meget langsomt.
			339+0		357+6			
		Jyderup	(310+10)		(331+4)		1	Rødgult, langsomt, 3s. Meteoret svirrede til Siden i smaa hurtige Afvigelser. Den rødlige Hale var 1—2° lang.
			310+10		331+4			
139	1915, Aug. 12, $11^h27^m23^s$pm.	Varde	(58+47)		....		3	Lille Hale.
			57+47		....			
		Jyderup	(148+72)		....		1	Gult, Hale.
			148+72		....			
140	1915, Aug. 12, $12_h4^m15^s$pm.	Varde	....		(27+14)		4	Lille Hale.
			....		26+13			
		Jyderup	....		(332+31)		1-2	Hale.
			....		330+30			

Nr.	Tid	Station	Meteorets Begyndelse α	Meteorets Begyndelse δ	Meteorets Ende α	Meteorets Ende δ	Størrelse	Anmærkninger
			°	°	°	°		
141	1915, Novbr. 16 $4^h32^m3^s$am.	Husby	(185+35)		(199+44)		2	Gulligt.
			182+33		201+44			
		Jyderup	(34+62)		(359+54)		2	Gult.
			30+62		0+55.5			
142	1915, Novbr. 16, $4^h42^m34^s$am.	Husby	....		(211+31)		2	Gulligt.
			....		212+29			
		Jyderup	....		(314+64)		2	Gult.
			....		316+64			
143	1917, Maj 9, 11^h25^mpm.	Aarhus	....		(18+55)			Ildkugle.
			....		20+53			
		København V.	....		(80+39)			Ildkugle.
			....		80+39			
144	1917, Aug. 11, 11^h18^mpm.	Varde	(31+26)		(26+23)		2	
			31+25		24+21.5			
		Ulderup	(119.5+57)		(138+54)		1	Stribe.
			117+55		136+54			
145	1917, Aug. 12, $10^h15^m40^s$pm.	Odder	(261+10)		(263÷9)		1	Stribe, langsomt.
			261+10		262÷7.5			
		Jyderup	(244+13)		(242÷2)		1	Hale, gult.
			244+12.5		242÷2			
146	1917, Aug. 12, $10^h21^m12^s$pm.	Husby	(320+11)		(301+2)		1	
			322+12		305÷5			
		Jyderup	(257+29)		(255+17)		1	Hale, gult.
			257+28.5		254.5+14.5			
147	1917, Aug. 12, $10^h57^m15^s$pm.	Jyderup	(320+28)		(309+19)		2	
			321+28.7		310+19.5			
		København F.	(281+28)		(274+17)		4	
			280+26.5		273+16			
148	1917, Aug. 12, $11^h0^m35^s$pm.	Odder	(340+32)		(332+22)		2	
			337+30		332+22			
		København F.	(256+35)		(253+27)		4	
			257+38.7		254+28.5			
149	1917, Aug. 12, $11^h3^m55^s$pm.	Husby	....		(334+31)		3	
			....		333+29			
		Odder	....		(262+39)		2	Hurtigt.
			....		264+42			
150	1917, Aug. 12, $11^h8^m40^s$pm.	Varde	(65+47)		(68+44)		4	
			66+46		69+43.5			
		Jyderup	(167+64)		(177+56)		3	Gult.
			169+64		177+56			
151	1917, Aug. 12, $11^h9^m39^s$pm.	Odder	(246+46)		(236+31)		2	
			243+48		236+33			
		København F.	(221+34)		(222+24)		3	Gult.
			223+31.5		222+23			

Nr.	Tid	Station	Meteorets Begyndelse α	Meteorets Begyndelse δ	Meteorets Ende α	Meteorets Ende δ	Størrelse	Anmærkninger
			°	°	°	°		
152	1917, Aug. 12, 11^h11^mpm.	Husby	....		(350+2)		1	
			....		352+3			
		Varde	....		(70+46)		4	
			....		70+48.5			
153	1917, Aug. 12, 11^h32 37 pm.	Odder.....	(339+12)		(332+1)		2	
			338+11		332+1			
		København F.	(288+19)		(283+6)		3	Hale i $1^m.5$.
			288+19		284+6.5			
154	1917, Aug. 12, $11^h46^m52^s$pm.	Husby	(346+18)		(335+10)		2	
			342+14.5		334+9			
		Odder.....	(300+23)		(286+17)		2	
			304+25		287+17.5			
155	1917, Aug. 12, 11^h48^mpm.	Nyborg.....	....		(140+67)		1	Rødt, meget hurtigt.
			....		140+69			
		København F.	....		(206+53)		2	
			....		205+53			

Oversigt over Beregnings-Resultaterne.

λ betegner geogr. Lgd. fra Kobenhavns Observatoriums Meridian,
φ nordlig geogr. Bredde for det Punkt, hvor Meteoret stod i Zenit,
h Højden over samme Punkt.

Nr.	Begyndelse λ	Begyndelse φ	Begyndelse h	Ende λ	Ende φ	Ende h	Banens Længde l	Radiant α	Radiant δ
	° ′	° ′	Kilom.	° ′	° ′	Kilom.	Kilom.	°	°
123	1 36.3 v.	56 28.9	99.9	2 30.1 v.	56 52.4	92.6	71.4	202	+ 14
124	1 49.9 v.	56 14.2	117.2	2 10.1 v.	56 2.5	77.4	50	14	+ 65
125	...	...	...	0 44.9 v.	55 24.6	32.9			
126	...	...	...	0 51.3 v.	55 27.5	56.4			
127	2 39.9 v.	56 5.8	52.2	1 57.1 v.	57 13.7	12.1	134	113	27
128	...	...	...	2 20.1 v.	56 8.7	73			
129	1 18.0 v.	55 31.1	114.4	1 43.3 v.	55 13.1	111.4	43.6	69	+ 29
130	3 27.0 v.	56 4.3	99.7	4 4.8 v.	55 39.7	104.1	62	72	+ 22
131	2 15.9 v.	55 20.1	66.9	2 33.6 v.	55 13.9	62.4	23.4	54	+ 29
132	...	...	...	1 38.3 v.	55 11.3	92			
133	1 14.4 v.	55 35.7	55.0						
134	...	...	...	2 52.8 v.	54 39.2	38.5			
135	1 32.4 v.	56 43.0	134.4	2 16.8 v.	56 11.3	107.3	80.7	53	+ 44
136	2 4.6 v.	56 4.3	96.7	2 58.8 v.	55 48.6	67.0	70.4	33	+ 35
137	...	...	...	0 53.5 v.	55 47.3	37.4			

Nr.	Begyndelse			Ende			Banens Længde	Radiant	
	λ	φ	h	λ	φ	h	l	α	δ
	° ′	° ′	Kilom.	° ′	° ′	Kilom.	Kilom.	°	°
138	1 3.2 v.	54 59.0	75.6	0 44.2 v.	55 15.7	37.6	53.5	257 + 16	
139	1 28.7 v.	56 59.4	120.9						
140	...	...	...	0 54.5 v.	55 19.3	84.6			
141	2 17.6 v.	56 19.0	111.7	2 34.1 v.	56 44.5	97.0	53.6	136 ÷ 14	
142	...	...	...	1 25.7 v.	56 35.8	37.7			
143	...	...	...	2 2.2 v.	57 18.8	48.6			
144	2 47.8 v.	55 47.5	33.0	3 3.5 v.	55 40.4	27,1	22.2	57 + 33	
145	4 17.7 v.	54 32.4	166.5	3 55.7 v.	54 26.1	85.8	85.1	255 + 59	
146	1 34.5 v.	55 8.2	145.8	3 21.2 v.	54 35.4	159.6	75	69 + 18	
147	0 39.6 v.	55 16.0	95.0	0 55.9 v.	55 8.2	83.1	25.9	48 + 44	
148	1 17.5 v.	55 34.9	115.9	1 28.2 v.	55 27.1	98.0	25.8	44 + 64	
149	...	...	...	3 21.5 v.	55 51.0	114.6			
150	1 53.2 v.	56 53.5	95.6	2 8.9 v.	56 45.9	71.8	31.2	40 + 59	
151	4 15.3 v.	56 12.4	161.1	5 1.2 v.	56 1.4	137.0	58.1	36 + 33	
152	...	...	...	3 40.7 v.	55 58.0	19.9			
153	1 0.8 v.	54 55.2	126.2	1 16.8 v.	54 39.9	105.2	40.0	72 + 59	
154	2 52.3 v.	55 13.4	144.3	3 27.5 v.	55 15.6	110.0	51.6	13 + 31	
155	...	...	...	1 57.3 v.	56 46.3	116.4			

Nr. 127 var, som anført, en Ildkugle. Den iagttoges paa Sjælland og Fyen, men især fra en Mængde Steder i Jylland og fra Christianssand i Norge. Af de indkomne 19 Beretninger blev kun de to (Ørum og Duedal) anvendelige til Baneberegning. Iagttageren i Ørum fremhæver det højst mærkelige »klare Lysskær, som Ildkuglen drev foran sig«. Det var ret skarpt begrænset og strakte sig ca. 20° ud til begge Sider. Stjernerne kunde tydelig ses gennem Lysskæret. — 1914, Juli 12, 9^h35^m pm. viste der sig i Løbet af 5 Sek. en pragtfuld Ildkugle, om hvilken der indkom 14 Iagttagelser fra Danmark og 50 fra Sydsverrig, men som Følge af den lyse Aarstid, da kun faa Stjerner var synlige, blev Beretningerne mangelfulde. Det tør dog antages, at Ildkuglen drog fra et Punkt over Østersøen ud for Trelleborg mod NNO hen over Skaane og slukkedes omtrent over Elmhult i en Højde af ca. 80 km. Højden af Begyndelsespunktet har næppe været meget større. Ildkuglens Hastighed var ca. 30 km i Sekundet. — 1916, Febr. 24, ca. 7^h40^m pm. foer en stærkt, lysende Ildkugle hen over Sydjylland. Der indløb 13 Beretninger om den. Ved at sammenholde Kommunelærer N. H. BOSSEN's Iagttagelse fra Varde med de andre Beretninger før man slutte, at Eksplosionsstedet laa ca. 50 km fra Varde i nordøstlig Retning. — At Resultatet af de korresponderende Perseideiagttagelser i 1916 blev yderst ringe, skyldes det ugunstige Vejrlig i Næt-

terne 10.—12. August inkl. Foruden de under Observationskolonier nævnte Stationer var der planlagt Iagttagelser fra Varde og Husby (Ulfborg), men her var Luften uklar alle tre Nætter. — Om Nr. 143 indkom der 21 Iagttagelser, af hvilke de to bedste (Aarhus og København) benyttedes til Højdebestemmelsen for Banens Endepunkt. Den pragtfulde, grønlige Ildkugle, der oplyste hele Danmark fra Østersøen til Vesterhavet, har passeret et Sted i ca. 155 km Højde over Kattegat mellem Odsherred og Mols. Hastigheden var ca. 45 km i Sekundet. Efter at Beregningen var udført, blev Resultatet bekræftet ved en Iagttagelse fra Læsø, hvor Ildkuglen saas meget højt paa den sydvestlige Himmel ved Slutningen af Løbet. Den iagttoges ogsaa fra Frederiksstad i Norge.

Radiationspunkterne.

Nedenstaaende Liste giver Radianterne med Tilføjelse i Parentes af det til hver enkelt Radiant benyttede Antal Baner, hvilket Antal atter er fremstillet i 2 Addender, som viser henholdsvis, hvor mange Baner der laa indenfor 0—2°, og hvor mange der laa i 2—5° Afstand fra Radianten.

1913,	August	9:	45°	+	56°	(9	= 7	+ 2)
	August	10:	45°	+	56°	(8	= 7	+ 1)
	August	12:	45°	+	56°	(17	= 10	+ 7)
	Oktober	21:	45°	+	56°	(5	= 4	+ 1)
1914,	August	10:	40°	+	53°	(12	= 7	+ 5)
	August	11:	40°	+	53°	(21	= 17	+ 4)
			70°	+	70°	(9	= 7	+ 2)
			45°	+	58°	(5	= 4	+ 1)
			305°	+	60°	(5	= 5	+ 0)
	August	12:	55°	+	48°	(19	= 16	+ 3)
			60°	+	65°	(16	= 11	+ 5)
1915,	August	11:	45°	+	56°	(24	= 19	+ 5)
			40°	+	69°	(8	= 6	+ 2)
			60°	+	54°	(14	= 10	+ 4)
			275°	+	75°	(6	= 4	+ 2)
			303°	+	4°	(4	= 3	+ 1)
	August	12:	49°	+	49°	(37	= 29	+ 8)
			40°	+	69°	(10	= 8	+ 2)
			60°	+	54°	(6	= 5	+ 1)
			304°	+	9°	(3	= 2	+ 1)
1916,	August	10—12:	43°	+	56°	(18	= 11	+ 7)
			49°	+	72°	(10	= 5	+ 5)

1917, August 11:	45°	+ 56°	(18	= 13	+ 5)
	49°	+ 70°	(7	= 6	+ 1)
	52°	+ 35°	(3	= 3	+ 0)
	336°	+ 22°	(3	= 3	+ 0)
August 12:	45°	+ 56°	(64	= 43	+ 21)
	60°	+ 50°	(28	= 17	+ 11)
	52°	+ 35°	(10	= 6	+ 4)

Natten d. 21.—22. April 1914 indtegnede TH. VAABEN fra Kl. 11^h42^m—3^h10^m i alt 27 Stjerneskudbaner, af hvilke de 22 var Lyrider (Radiant 278° + 37°), medens 2 var Aquarider og 3 sporadiske. Den ene af Aquariderne betegnes som et langsomt Meteor. For saadanne er der i 1913 fundet Radianterne 317° + 10° og 285° + 17°.

Som bekendt gives der under den store Perseidesværm af Stjerneskud omkring d. 10. August ogsaa Radianter af sekundær Betydning, Egne, hvorfra et mindre Antal Meteorer udstraaler. Blandt disse er min Opmærksomhed allerede for mange Aar siden blevet henledt paa de langsomme Meteorer, som paa den nævnte Tid af Aaret fortrinsvis har haft deres Udspring i eller nær Aquarius. Af Carina-Meteorkatalogen er der udvalgt 38 Stjerneskud med Betegnelsen »langsomt« eller »meget langsomt«. De sidste 14 Tilfælde falder i Decenniet 1906—1915 inkl., og her knytter Interessen sig især til 6 Meteorer, som udgaar nøjagtig fra Punktet 318° + 6°, medens 2 andre Meteorer tilnærmelsesvis kommer fra samme Sted. Punktet ligger i Equuleus, lidt nordligere end de i Perioden 1875—1903 fundne Radianter for langsomme Meteorer (se D. K. D. Vid. Selsk. Overs. 1905, S. 257).

Færdig fra Trykkeriet d. 4. Maj 1918.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. I, 9.

MOYENS DE CONTRÔLE DE VERRES DE LUNETTES ET DE SYSTÈMES OPTIQUES EN GÉNÉRAL

PAR

M. TSCHERNING

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1918

Dans la grande majorité des cas, on a, jusqu'à ces derniers temps, employé comme verres de lunettes des lentilles de même courbure des deux côtés: l'usage de ménisques était plutôt une exception. Depuis une dizaine d'années, à la suite des travaux de M. Ostwalt et des miens, l'emploi de ménisques se répand de plus en plus; et avec raison, les verres de même courbure de deux côtés n'offrent aucun avantage et devraient disparaître. Mais tandis que la forme d'un numéro de ces derniers verres est déterminée par la condition que la courbure est la même des deux côtés, un ménisque d'un numéro donné peut avoir des formes très différentes. C'est ainsi qu'il se fait qu'il existe un assez grand nombre de formes dans le commerce. Chaque fabricant vante les avantages de la sienne: une grande maison, en Allemagne, est même allée jusqu'à fabriquer des verres, dont l'une des surfaces s'écarte de la forme sphérique, dans l'espoir de créer ainsi un avantage pour les personnes qui doivent les porter. Il peut être intéressant d'avoir des moyens pour examiner jusqu'à quel point les verres tiennent les promesses des fabricants. J'en indiquerai quelques uns dans la suite.

L'emploi grandissant des ménisques a produit quelque incertitude dans le numérotage des verres. Dans les boîtes d'essai actuelles le numéro d'un verre est censé d'indiquer sa force réfringente en dioptries, c'est à dire l'inverse de la distance focale, mesurée en mètres. Dans les boîtes que j'ai

examinées, c'était bien le cas avec les verres concaves et les verres convexes faibles, mais les verres convexes forts étaient un peu plus faibles que le numéro l'indiquait. Le numéro 20 convexe était ainsi de 19 dioptries. — Il est facile de décider, si un verre ou un système optique est convergent ou divergent. On regarde un objet éloigné à travers le verre, tout en donnant à celui-ci un petit déplacement latéral de va et vient. Si l'image semble se déplacer dans le même sens, le verre est divergent et *vice versa*. En réalité l'image se déplace toujours dans le même sens que l'objet, mais avec un verre convexe, l'image a l'air de se déplacer en sens inverse parce qu'elle se forme derrière l'œil. Avec une boîte d'essai on détermine ainsi la force d'un verre donné, en le combinant avec différents verres de la boîte, jusqu'à trouver celui qui laisse l'image immobile. L'épreuve qui s'emploie constamment dans les cliniques est d'une exactitude très grande. Les traits du no. 36 du tableau de Snellen ont une épaisseur de environ 1 cm et sont visibles à une distance de 36 m. Si, dans l'épreuve en question, on donne au verre un déplacement de 1 cm, l'image se déplace autant et ce déplacement serait encore visible à une distance de 36 m. On devrait donc pouvoir déceler une erreur de $^1/_{36}$ dioptrie et il est certain qu'une erreur d'une dixième de dioptrie s'observe facilement.

Mais le résultat de l'épreuve n'est exact que tant qu'on peut négliger l'épaisseur des verres, ce qui est permis pour les verres concaves et les verres convexes faibles, mais pas pour les verres convexes forts. L'épreuve indique que la combinaison est afocale, c'est à dire que le foyer est situé à l'infini. Or, si on combine deux verres forts, il faut pour que le système soit afocal, que les foyers des deux verres coincident du côté du verre concave. En désignant la

[1] Dans certaines usines d'optique on éloigne le verre de l'oeil. Si le système est divergent, l'image semble s'éloigner et *vice versa*.

distance focale de la combinaison par F, les distances focales des deux verres par F_1 et $-F_2$, et la distance du premier point nodal de la lentille convexe jusqu'à la surface correspondante par d, on a

$$F = \frac{F_1 - F_2 - d}{-F_1 F_2}.$$

Pour que F devienne infini, il faut que $F_1 = F_2 + d$, ou autrement dit, il faut que la lentille convexe soit plus faible que la lentille concave. — Si les fabricants voulaient donner, aux verres convexes forts, les distances focales justes, ils obtiendraient donc un système convergent en combinant un de ces verres avec le verre concave correspondant. Ils s'exposeraient ainsi à la critique des commerçants qui connaissent tous l'épreuve en question, mais ne savent pas qu'elle donne des résultats inexacts pour les verres forts. Ils ont préféré de tailler leurs verres convexes de manière à pouvoir soutenir l'épreuve. Et c'est ainsi que les oculistes se servent de verres convexes trop faibles, la plupart sans le savoir. L'inconvénient n'en est d'ailleurs pas grand.

L'épreuve en question est encore beaucoup moins bonne pour les ménisques. On sait que les points nodaux sont situés en dehors du verre, du côté convexe pour un ménisque convexe et *vice versa*. On ne peut guère faire autrement que d'appuyer le verre témoin pris dans la boîte contre le coté convexe. En tenant compte de la règle que j'ai exposée ci dessus, que le système est afocal, lorsque les foyers coïncident du côté de la lentille concave, on voit qu'on trouvera une valeur trop faible aussi bien pour les verres convexes, que pour les verres concaves. L'écart est déjà sensible pour les numéros faibles. — L'épreuve n'est d'ailleurs pas facile à employer dans ce cas, surtout pour les ménisques à forte courbure. Ce n'est qu'une petite partie située près de l'axe, qui n'imprime pas de déplacement à l'image, lorsque

le système est afocal; la partie de l'objet qu'on voit à travers les parties périphériques du verre, présente au contraire des déplacements très forts, de sorte que l'objet paraît déformé.

Il pourrait paraître raisonnable de changer le numérotage des ménisques. Supposons qu'on ait trouvé qu'une certaine myopie se corrigeât par un numéro donné de la boîte, placé à 15 mm devant l'œil. On commettrait une erreur, si on voulait remplacer ce verre par un ménisque de la même distance focale, placé au même endroit; comme les points nodaux sont situés du coté concave du verre, le foyer serait trop près de l'oeil, le ménisque serait trop fort. Dans le cas d'hypermétropie ce serait la même chose, le ménisque serait trop fort. Il faudrait numéroter les ménisques divergents d'après l'inverse de la distance de la surface postérieure[1] du verre jusqu'au foyer antérieur, et les ménisques convergents d'après la distance de la surface postérieure jusqu'au foyer postérieur. Ce serait donc, dans tous les cas, d'après la distance de la surface postérieure du verre jusqu'au foyer le plus rapproché qu'il faudrait numéroter les ménisques, pour qu'ils puissent sans inconvénient remplacer un verre biconcave ou biconvexe du même numéro.

Avec une telle numérotation on obtiendrait encore un autre avantage: on pourrait vérifier les ménisques de la même manière que les verres ordinaires. Seulement, on ne pourrait pas le faire avec les verres des boîtes ordinaires, qui sont trop grands; il faudrait avoir des boîtes spéciales avec de verres témoins biconvexes et biconcaves de petit diamètre, comme l'opticien Mayer, de Paris, en a établies; il faudrait appliquer ces verres contre le côté concave du ménisque. Ainsi pour un ménisque marqué de + 10 d'après

[1] La distance du verre à l'œil dépend surtout de la longueur des cils; on peut admettre que la surface postérieure soit toujours à la même distance (environ 15 mm) de l'œil quelle que soit l'épaisseur du verre. — On peut d'ailleurs tailler les ménisques concaves assez minces pour qu'on puisse négliger l'épaisseur.

ce système, la distance de la surface postérieure jusqu'au foyer postérieur serait de 10 cm. En appliquant un petit verre biconcave de — 10 contre la surface concave les foyers coïncidéraient du côté de la lentille concave: le système serait afocal. De même un ménisque de — 10 serait neutralisé par + 10 biconvexe, appliqué contre la surface concave, parce que le foyer du verre convexe coïncidérait avec le foyer antérieur du ménisque. — Le système a pourtant un inconvénient: dans le cas de presbyopie le ménisque convexe devrait être numeroté d'après la distance au foyer antérieur, mais comme il s'agit dans ce cas de verres faibles, cet inconvénient n'est pas d'un grand poids.

* * *

Dans ce qui précède j'ai parlé des moyens, dont on dispose dans les cliniques pour vérifier les verres de lunette. Mais il peut être intéressant d'examiner ces verres d'une manière plus approfondie. Dans un laboratoire d'Optique il arrive d'ailleurs assez souvent qu'on ait besoin de mesurer une lentille ou un système optique donné et de déterminer ses différentes qualités. Dans la suite j'indiquerai quelques moyens de mesurer les rayons de courbure, l'indice de réfraction et la distance focale et de déterminer la position des points cardinaux, le champ, l'astigmatisme par incidence oblique et le degré d'orthoscopie.

La distance focale. Pour cette détermination je me sers d'une disposition qui permet de lire directement, non pas la distance focale même mais son inverse, la force réfringente de la lentille, mesurée en dioptries. La fig. 1 donne une idée de cette disposition. *A* est un petit collimateur[1], composé d'un objectif (1) et d'un micromètre (0), au foyer de l'objectif. Le micromètre, 1 centimètre divisé en 50 parties.

[1] Les instruments mentionnés dans ce travail m'ont été construits par M. Laessø-Müller, Pilestræde 51, Copenhague.

était tracé sur une plaque de verre argenté ; les traits se voient mieux ainsi que sur un micromètre de verre. L'argent est enlevé sur la moitiée supérieure de la plaque pour mieux éclairer les fils du réticule de la lunette dont je parlerai tout à l'heure. Devant l'objectif il y a une plaque de verre, *P*, plane et parallèle, placée sous un angle de 45°. J'expliquerai tout à l'heure l'usage de cette plaque qui ne sert pas à la détermination de la distance focale. Devant la plaque il y a un disque de cuivre, percé au centre d'une ouverture circulaire de 14 mm de diamètre. C'est sur le disque qu'on fixe

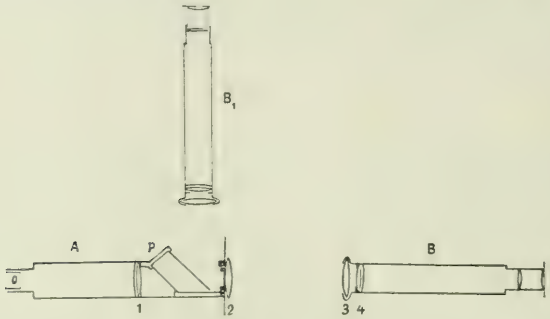


Fig. 1. Disposition pour mesurer la distance focale, les rayons de courbure et l'indice de réfraction d'une lentille.

le verre à examiner, avec un peu de cire. Sur la figure ce verre porte le numéro 2. Des cercles gravés sur le disque, concentriques à l'ouverture, permettent de centrer le verre assez exactement.

On éclaire le micromètre avec une flamme de sodium et on l'observe à travers la lunette *B*. C'était la lunette d'un ophtalmomètre Javal et Schioetz. J'avais enlevé l'objectif antérieur et le prisme biréfringent et changé le réticule en croix contre deux fils verticaux, parallèles, distants de environ 5 mm. L'objectif de la lunette porte sur la figure le numèro 4. La lunette était réglée pour l'infini. Devant l'objectif était fixée la lentille convexe 3. — Les rayons

provenant du micromètre sortent parallèles du collimateur. La lentille 2 les réunit au foyer, de manière à former l'image I, fig. 2. On avance la lunette jusqu'à ce que cette image soit au foyer de la lentille 3. L'objectif 4 forme alors du micro-

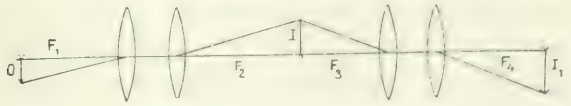


Fig. 2.

mètre l'image I_1 (fig. 2) dans le plan des fils du réticule. L'instrument est réglé de sorte que le nombre de divisions, comprises entre les deux fils, indique directement la force de la lentille 2, en dioptries. J'ai obtenu ce résultat de la manière suivante.

Désignons par F_1, F_2, F_3, F_4 les distances focales des lentilles et par φ_1, φ_2, φ_3, φ_4 leurs forces en dioptries. Un coup d'oeil sur la fig. 2 montre qu'on a les relations

$$\frac{0}{I} = \frac{F_1}{F_2} \text{ et } \frac{I}{I_1} = \frac{F_3}{F_4},$$

par conséquent

$$\frac{0}{I_1} = \frac{F_1 F_3}{F_2 F_4} = \frac{\varphi_2 \varphi_4}{\varphi_1 \varphi_3}$$

ou

$$\frac{0}{\varphi_2} = \frac{\varphi_1 \varphi_3}{I_1 \varphi_4}.$$

0 est la partie du micromètre, dont l'image est comprise entre les fils du réticule, I_1 est la distance entre ces fils. Pour que le nombre de divisions soit égal au nombre de dioptries de la lentille 2, il faut avoir $0 = \varphi_2$ ou $I_1 \varphi_4 = \varphi_2 \varphi_3$. Voici les valeurs que j'ai adoptées pour mon instrument:

$I_1 = 4{,}95$ mm $= 24{,}75^{\text{cinquièmes}}$, $\varphi_4 = 3{,}81$, donc $I_1 \varphi_4 = 94{,}3$, et
$\varphi_1 = 9{,}43$, $\varphi_3 = 10$, donc $\varphi_1 \varphi_3 = 94{,}3$.

Pour que l'instrument soit pratique, il doit permettre de mesurer des lentilles et des systèmes de force très variée. La

force des verres de lunettes varie entre -20 et $+20$ et si on veut mesurer des oculaires et des objectifs de microscope, on arrive à des valeurs de 100 dioptries ou plus. Tel que je l'ai décrit, l'instrument ne peut pas mesurer des systèmes de plus de cinquante dioptries, puisqu'il n'y a que cinquante divisions, et il ne peut mesurer que les plus forts des verres concaves, puisqu'il faut faire coïncider les foyers des lentilles 2 et 3. Pour remédier à cet inconvénient j'ai arrangé l'instrument de manière à pouvoir remplacer $+10$ qui sert comme lentille 3, par d'autres lentilles de force convenable. J'ai trouvé pratique d'avoir comme verres de rechange les numéros $+2{,}5$, $+5$, $+15$ et $+20$, outre un objectif de microscope faible pour les systèmes forts. Il faut, lors qu'on emploie un verre de rechange, multiplier le résultat par un coëfficient. On détermine facilement ce coëfficient, en mesurant la même lentille, d'abord avec $+10$, pour lequel l'instrument a été réglé et ensuite avec le verre de rechange. On n'a pas à craindre l'aberration chromatique, puisqu'on emploie la lumière de sodium. On peut donc prendre des verres de la boîte, mais il ne faut pas se fier à leurs numéros, il faut déterminer le coëfficient soi-même. En général il se recommande de mesurer les verres faibles avec un 3 faible et inversement. On arrive ainsi à mesurer tous les verres de la boîte, à l'exception des plus faibles, au dessous de 3, dont il est plus facile de déterminer la distance focale directement.

L'instrument est très utile dans un laboratoire d'Optique; on peut en un clin d'œil déterminer la distance focale de n'importe quel système optique et, une fois cette distance connue, il n'y a pas de difficulté à en déterminer les points cardinaux. On mesure la distance des foyers aux surfaces extérieures du système, au microscope, et trouve alors la position des points nodaux par une simple soustraction. On peut se servir de n'importe quel banc d'Optique, ou si on

veut, de l'instrument, Fig. 5, que je décrirai plus loin. Après avoir enlevé la lentille *L* et remplacé l'objectif de la lunette par un objectif de microscope faible, on place le système à mesurer sur le curseur, au lieu de la lentille *P*. En faisant marcher le curseur, on met au point, d'abord pour l'image de la croix du collimateur qui se forme au foyer, et ensuite pour la surface du système. Le chemin parcouru par le curseur indique la distance du foyer à la surface. On détermine la position de l'autre foyer de la même manière, en retournant le système.

La courbure des surfaces. On laisse la lentille 2 à sa place et on donne à la lunette la position B_1 (fig. 1). C'est la surface de la lentille 2 qui donne vers le collimateur qu'on mesure. Cette surface renvoit une partie de la lumière provenant du collimateur vers la plaque, *P*, qui, elle, la renvoit dans la lunette. En mettant au point, on voit une image catoptrique du micromètre, qu'on mesure absolument comme on mesurait tout à l'heure l'image dioptrique. On obtient ainsi la distance focale catoptrique, exprimée en dioptries; pour avoir l'inverse du rayon il faut diviser par 2. — La mensuration finie, on retourne la lentille pour en mesurer l'autre surface. — Pour ces mensurations il faut éclairer le micromètre bien, avec un bec Auer par exemple; la lumière de sodium n'est pas assez forte. On n'évite donc pas l'aberration chromatique, dûe à la lentille 3; elle gène peu, justement parce que la lumière est si faible. Si on tient à avoir des mesures très exactes, on peut argenter la surface et rendre la lumière approximativement monochromatique au moyen d'un verre rouge. Remarquons qu'il y a en tout quatre images, puisque la lumière, provenant de chacune des surfaces de la lentille, est réfléchie par les deux surfaces de la plaque. Cela n'empêche pas la mensuration: j'ai choisi la plaque assez épaisse, pour que les images ne se couvrent pas l'une l'autre, mais il ne faut pas se tromper

de l'image à mesurer. On peut noircir celle des surfaces de la lentille qui ne sert pas. Il reste deux images; celle qu'on doit mesurer est nette; l'autre est floue par suite de l'astigmatisme, dû à la réfraction par la plaque. — En tenant compte de cette différence on trouve facilement l'image à mesurer.

L'indice de réfraction. On remplit une cuve à surfaces planes et parallèles avec un mélange de benzol et de sulfure de carbone; le mélange doit avoir une indice d'environ 1,52, ce qui est l'indice moyen des verres qu'on emploie pour des verres de lunettes. S'il s'agit d'une lentille de flint, l'indice doit être plus élevé. Il faut que la cuve soit bien exécutée, de sorte qu'une fois remplie de liquide, elle n'ait pas de foyer. On trouve des cuves de ce genre dans le commerce; en cherchant dans un grand nombre, on trouve souvent une qui est bonne. On plonge le verre à examiner dans la cuve et on regarde vers un objet éloigné à travers le système optique ainsi formé, tout en deplaçant la cuve latéralement. Si c'est une lentille convexe, l'objet semble se déplacer dans le même sens, si l'indice du liquide est plus élevé que celui du verre, et *vice versa.* Pour une lentille concave c'est le contraire qui a lieu. On change ensuite l'indice du liquide en ajoutant, soit un peu de benzol, soit un peu de sulphure de carbone, jusqu'à ce que l'objet semble rester immobile. L'indice du verre est alors égal à celui du liquide; on détermine celui-ci avec le réfractomètre d'Abbe. — La méthode est assez exacte, mais on peut la rendre beaucoup plus exacte encore, en faisant l'observation avec une lunette grossissante. Nous avons en effet vu que l'exactitude de la méthode dépend de la distance à laquelle on peut encore voir un déplacement donné de l'image. On enlève les lentilles 2 et 3 de l'instrument, fig. 1. Comme le collimateur et la lunette sont tous les deux réglés pour

l'infini, on voit alors le micromètre nettement. On met la cuve devant la lunette et on lui imprime un petit déplacement de va et vient latéral. S'il y a la moindre différence entre l'indice de la lentille et celui du liquide, on voit les traits du micromètre se déplacer par rapport aux fils du réticule. J'estime qu'on peut de cette manière déceler une erreur d'une centième dioptrie, de sorte qu'on peut compter sur la troisième, dans les cas favorables (lentilles faibles) peut être même sur la quatrième décimale dans la valeur de l'indice; la méthode est donc presque aussi exacte que la détermination par le réfractomètre, On pourrait d'ailleurs pousser l'exactitude encore plus loin, en augmentant le grossissement. — Il va sans dire qu'il faut employer de la lumière monochromatique. — La difficulté de la methode consiste surtout à éviter que le liquide change d'indice par suite de l'évaporation, le sulphure de carbone s'évaporant plus vite que le benzol. Aussi ne faut il pas laisser la cuve à découvert et il faut se dépecher, lorsqu'on met le liquide entre les prismes du réfractomètre

Le champ, l'astigmatisme par incidence oblique et l'orthoscopie. Avec une paire de lunettes ordinaires on voit la partie centrale du champ nette et sans déformations; dans la périphérie, au contraire, les objets paraîssent flous par suite de l'astigmatisme et déformés par suite du défaut d'orthoscopie. On peut discuter la question à savoir, lequel de ces deux défauts il importe le plus à corriger. Les opticiens insistent surtout sur le premier, mais les faits cliniques semblent parler dans le sens opposé; les opérés de cataracte se plaignent en général surtout de voir les objets déformés à travers leurs lunettes. Il est possible de corriger ces défauts, au moins en grande partie, en donnant une forme convenable aux verres. D'après le principe que j'ai exposé au Congrès international d'ophtalmologie à Utrecht

en 1899 (p. 358 du Compte-rendu)[1], il faut se figurer la pupille placée au centre de rotation de l'œil et tailler les verres de sorte que les défauts soient minima dans cette supposition. — Il peut être intéressant de mesurer ces défauts des verres biconvexes et biconcaves et d'examiner

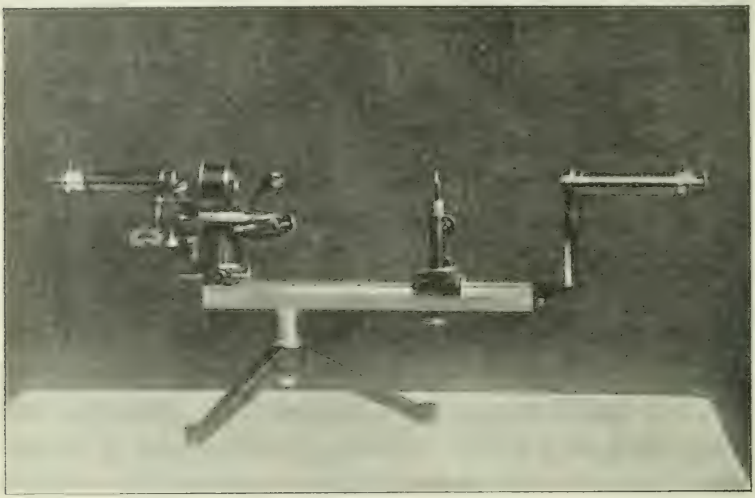


Fig. 3. L'astigmomètre.

jusqu'à quel point on est arrivé à les écarter, en introduisant les menisques.

Dans ce but j'ai fait construire l'astigmomètre, representé par la fig. 3. Avant d'en donner la description je dirai quelques mots sur le principe que j'ai employé. Je me sers comme avant d'une lunette, réglée pour l'infini, et d'un petit collimateur (Fig. 4); le micromètre du collimateur est remplacé par une croix à bras horizontal et vertical tracée sur une plaque de verre argenté. Il y a, comme avant, en tout quatre lentilles: 1° l'objectif du collimateur, 2° la lentille à

[1] Voir aussi Lagrange et Valude. Encyclopédie francaise d'ophtalmologie, vol. III, p. 240. — En Allemagne on a par erreur attribué ce principe à M. Gullstrand.

essayer, 3° une lentille convexe et 4° l'objectif de la lunette. On met la lunette au point pour la croix du collimateur en déplaçant la lentille 3, jusqu'à ce que son foyer antérieur coïncide avec le foyer postérieur de la lentille 2. Cette dernière lentille est fixée sur le rébord antérieur d'un tube. Dans l'intérieur de ce tube il y a un diaphragme, percé d'une ouverture de 5 mm en diamètre. L'ouverture repré-

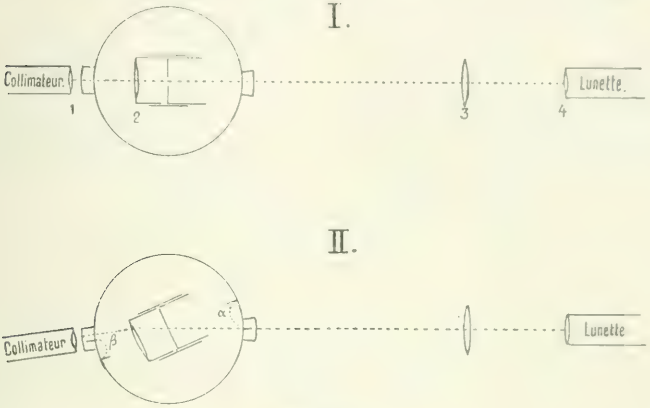


Fig. 4.

sente la pupille, et la distance de la surface antérieure de la lentille 2 jusqu'au diaphragme est réglée à 28 mm, la distance que j'ai admise entre la surface antérieure[1] du verre de lunettes et le centre de rotation de l'œil. Le tube est fixé sur un disque horizontal. Ce disque peut tourner autour d'un axe vertical, qui prolongé passerait par le centre du diaphragme. Le collimateur peut aussi tourner autour de cet axe, soit avec le disque, soit indépendemment de lui.

Après avoir mis au point pour la croix du collimateur on fait tourner le disque avec le collimateur, d'une angle α (Fig. 4 II). On ne voit plus la croix: pour la faire réappa-

[1] Il aurait été plus correct de prendre la surface postérieure comme point de départ, pour des raisons que j'ai déjà indiquées.

raître, il faut déplacer le collimateur d'un angle β par rapport au disque. On voit la croix floue; en déplaçant la lentille 3 pour la rendre nette. on remarque que la mise au point diffère pour le bras horizontal et le bras vertical. C'est une conséquence de l'astigmatisme, produit par l'incidence oblique. La différence de la mise au point permet de conclure au degré de cet astigmatisme, tandis que le rapport entre les angles α et β indique le degré d'orthoscopie.

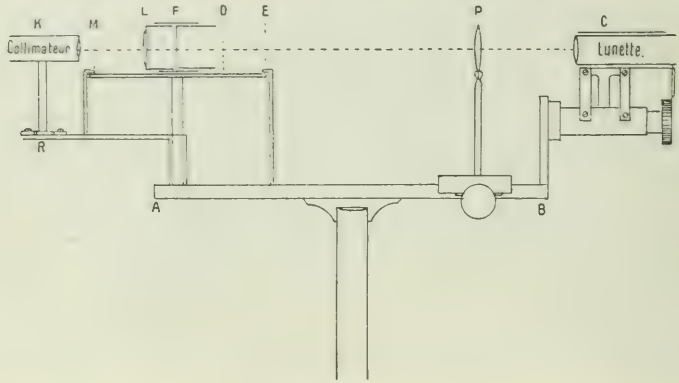


Fig. 5.

Pour se rendre compte des détails de l'instruments il faut jeter un coup d'oeil sur la fig. 5. AB est une règle, divisée en millimètres, sur laquelle glisse le curseur P, au moyen d'une crémaillère. Le curseur est muni d'un vernier et porte une monture, dans laquelle on place la lentille 3, prise dans la botte d'essai. Des crémaillères permettent de déplacer la lentille aussi bien dans la direction verticale que latéralement. D est le disque circulaire; il peut tourner autour de son centre; sur le bord il y a une division en demi-degrés. Le montant E porte un vernier qui permet de lire les minutes sur la graduation du disque; le zéro du vernier, ainsi que le centre du disque, sont tous les deux placés exactement dans le plan vertical, passant par l'axe de la lunette. Lorsque le zéro de la graduation est en face du

zéro du vernier, la ligne de 0° à 180° est aussi située dans ce plan. En tournant le disque le zéro du vernier marque l'angle α sur la graduation. Une vis de serrage permet d'arrêter le disque dans n'importe quelle position. La lentille 2, le verre à examiner, est fixée, avec un peu de cire, sur le rebord d'un tube qui glisse dans le tube F, ce qui permet de régler la distance du verre jusqu'au diaphragme dans l'intérieur de ce tube. Dans l'ouverture du diaphragme qui correspond à la pupille est tendu un réticule en forme de croix. — Le collimateur repose sur un bras qui tourne autour du même axe que le disque. Un montant fixé sur le bras, porte le vernier, M, avec lequel on peut lire l'angle β; une vis de serrage permet d'arrêter le collimateur dans n'importe quelle position par rapport au disque. En desserrant la vis E et en serrant la vis M, on peut faire tourner le disque avec le collimateur; en serrant E et en desserrant M, le collimateur tourne seul. Le pied du collimateur glisse dans une petite glissière, fixée sur le bras, ce qui permet de donner au collimateur un petit déplacement latéral.

Supposons qu'on veuille examiner le numéro 10 convexe de la boîte d'essai. On éclaire la croix du collimateur avec une flamme de sodium. On commence par mettre le disque, ainsi que le collimateur, à zéro tous les deux. Les axes du collimateur, du tube central et de la lunette coïncident alors tous les trois: on voit l'image de la croix du collimateur coïncider avec le réticule en croix de la lunette. On fixe le verre à examiner en L, (fig. 5) avec un peu de cire; il forme une image de la croix du collimateur au foyer. Pour voir cette image avec la lunette qui est réglée pour l'infini, on met un verre de la boîte choisi convenablement — dans le cas supposé $+6$ — dans la monture du curseur P; on met au point en déplaçant le curseur. Il faut maintenant centrer les deux lentilles. On met au point pour la croix du

diaphragme qui correspond à la pupille — toujours en déplaçant le curseur —, et on fait coïncider l'image de cette croix avec la croix de la lunette, au moyen des crémaillères du curseur. Après avoir ainsi centré la lentille en P, on met au point pour l'image de la croix du collimateur qu'on amène également à coïncider avec la croix de la lunette. On obtient cette coïncidence en déplaçant la lentille en L

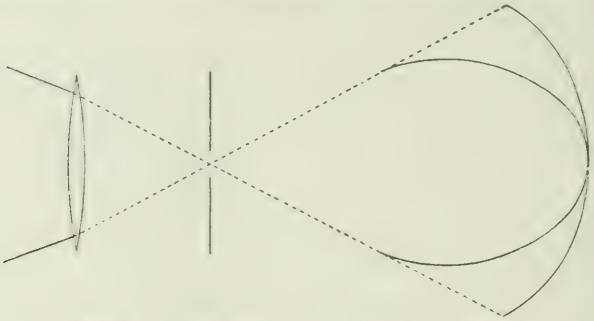


Fig. 6. Courbes focales de +10 biconvexe.

à la main. — L'instrument est maintenant réglé; on peut commencer la mensuration.

On lit sur l'échelle de la règle les deux positions du curseur qui permettent de voir nettement, d'abord la croix de la *pupille* et ensuite la croix du collimateur. La différence entre les deux lectures est égale à la distance de la *pupille* jusqu'au foyer de la lentille L. — Après avoir serré la vis M et desserré la vis E, on tourne le disque avec le collimateur d'un angle α, mettons de 25°. On serre la vis E. En regardant dans la lunette on ne voit plus la croix brillante du collimateur; on dessere la vis M et on tourne le collimateur jusqu'à ce qu'on voie la croix de nouveau. L'image est complètement floue. En avançant le curseur on voit nets, d'abord le bras horizontal et, en avançant encore plus, le bras vertical. On tourne le collimateur un peu pour faire coïncider les bras verticaux des deux croix. On lit sur

l'échelle les deux positions du curseur qui permettent de voir nettement l'un et l'autre bras de la croix brillante. En retranchant le chiffre qui correspond à la mise au point pour la croix de la *pupille* et en ajoutant la distance de cette croix jusqu'au verre (28 mm tg α), on obtient les deux distances focales du verre à examiner, correspondant à

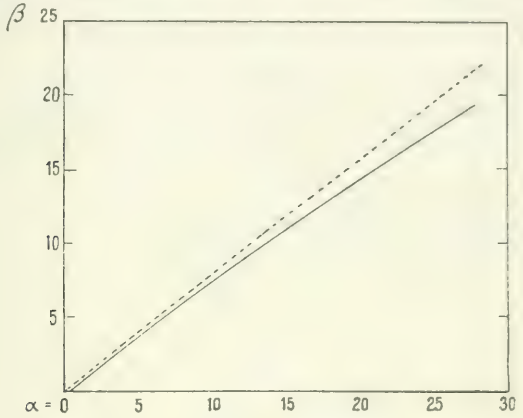


Fig. 7. Défaut d'orthoscopie de + 10 biconvexe. La droite pointillée correspond à l'orthoscopie complète.

l'angle $\alpha = 25°$. La différence de leurs inverses indique le degré de l'astigmatisme. — On lit enfin la position du collimatenr ($\angle \beta$).

Pour un examen complet il faut répéter les mensurations de 5° en 5°. Voici les résultats pour + 10 (biconvexe).

α	0°	5°	10°	15°	20°	25°	28°
β	0°	3°,9	7°,6	11°,1	14°,6	17°,6	19°,2
Distance du verre, jusqu'à la ligne focale							
ant.	104,4 mm	102,7	100	94,1	86,4	78,5	68,3
post.	104,4 mm	104,4	103,8	102,7	100,8	98,8	96,9
ant. en dioptries	9,6 D	9,7	10	10,6	11,6	12,7	14,6
post. en dioptries	9,6 D	9,6	9,6	9,7	9,9	10,1	10,3
Astigmatisme	0 D	0,1	0,4	0,9	1,7	2,6	4,3

La fig. 6 montre les deux courbes fócales. —

La valeur de β correspondant à la plus grande valeur de α qui permet encore de faire une mensuration, indique la grandeur angulaire du champ du verre. — Pour que le verre soit orthoscopique, il faut que les valeurs de α et β soient proportionnelles. Si pour la valeur de $\alpha = 5°$ on trouve $\beta = 3°{,}9$, il faudrait pour $\alpha = 10°$ avoir $\beta = 2 \cdot 3°{,}9 = 7°{,}8$ pour $\alpha = 15°$ il faudrait avoir $\beta = 3 \cdot 3°{,}9 = 11{,}7$ et ainsi de suite. On peut représenter les résultats graphiquement, en prenant les valeurs de α comme abscisses, celles de β comme ordonnées. On obtient ainsi, pour + 10 biconvexe la courbe de la fig. 7. La droite correspond à un verre qui serait tout à fait orthoscopique. L'écart entre cette droite et la courbe donne donc une expression du défaut du verre à cet égard.

Færdig fra Trykkeriet d. 19. August 1918.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab
Mathematisk-fysiske Meddelelser. I, 10.

UNE ÉCHELLE DE CLARTÉ,

ET

REMARQUES SUR LA VISION A FAIBLE ÉCLAIRAGE

PAR

M. TSCHERNING

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1918

En regardant la flamme d'une bougie à travers un prisme faible (1° à 2°), on voit une pâle image de la flamme, située à quelque distance de la flamme elle-même, du côté du bord réfringent. Cette image est dûe à une double réflexion: la surface postérieure du prisme réfléchit une partie de la lumière; cette lumière rencontre la surface antérieure; il se fait là une deuxième réflexion, par laquelle une faible partie de la lumière est renvoyée vers l'œil. Les formules de Fresnel[1] permettent de calculer la clarté de

[1] La lumière est polarisée par suite de la reflexion: elle se divise en deux parties; dans l'une, les oscillations ont lieu dans le plan d'incidence, dans l'autre perpendiculairement sur ce plan. En désignant l'intensité des rayons incidents par I_0, l'angle d'incidence par i et l'angle de réfraction par r, l'intensité de la première partie est de $\frac{I_0}{2}\frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)}$, celle de la deuxième partie $\frac{I_0}{2}\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}$; à la deuxième réflexion, si l'angle i est le même, l'intensité de la première partie devient $\frac{I_0}{2}\frac{\operatorname{tg}^4(i-r)}{\operatorname{tg}^4(i+r)}$, celle de la deuxième partie $\frac{I_0}{2}\frac{\sin^4(i-r)}{\sin^4(i+r)}$ et ainsi de suite. L'intensité de la lumière réfléchie est donc

après une réflexion $I_1 = \frac{I_0}{2}\left(\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)}\right)$

après deux reflexions $I_2 = \frac{I_0}{2}\left(\frac{\sin^4(i-r)}{\sin^4(i+r)} + \frac{\operatorname{tg}^4(i-r)}{\operatorname{tg}^4(i+r)}\right)$ etc.

Si les angles sont petits, on a $I_1 = \frac{I_0}{2}\left(\frac{(i-r)^2}{(i+r)^2} + \frac{(i-r)^2}{(i+r)^2}\right) = I_0\left(\frac{i-r}{i+r}\right)^2$

et, comme on peut mettre $i = nr$, n étant l'indice de réfraction,

$$I_1 = I_0\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

Si $n = 1.5$ $\quad I_1 = I_0\left(\frac{0.5}{2.5}\right)^2 = I_0 \cdot 0{,}04$

$\quad I_2 = I_0 \cdot 0{,}0016$ etc.

l'image: une surface de verre renvoit environ 4 % de la lumière incidente; si on met l'intensité de celle-ci = à 1, celle de l'image sera 0,0016, puisque la lumière a subi deux réflexions.

Mais ce n'est pas tout. Si on regarde bien, on découvre encore une deuxième image. Cette image est bien plus pâle que la précédente; il faut la chercher dans la même direction que celle-ci, du côté du bord réfringent, mais à peu près à la double distance de la flamme. L'image est si pâle, qu'il est difficile de l'apercevoir; il faut la voir sur un fond noir pour pouvoir la distinguer. Les rayons qui la forment ont subi quatre réflexions; l'intensité de la lumière est de $0{,}04^4 = 0{,}00000256$ de celle de la lumière incidente. — Théoriquement on devrait encore pouvoir voir une troisième image, dûe à six réflexions, une quatrième dûe à huit réflexions etc., mais ces images sont trop pâles pour qu'on puisse les distinguer.

L'œil peut donc à la fois distinguer la flamme et ses deux images, malgré l'énorme différence de clarté. Cette faculté que possède l'œil, de pouvoir embrasser une échelle de clarté d'une étendue énorme, correspond aux conditions d'éclairage très variables dans lesquelles nous vivons. Lorsqu'un nuage vient passer devant le soleil, l'éclairage du paysage diminue de dix mille ou peut-être de cent mille fois, sans que cela nous gêne le moins du monde. — La loi de Fechner nous explique comment cela soit possible: on ne peut guère se figurer qu'une sensation puisse être cent mille fois plus forte qu'une autre, mais d'après la loi de Fechner, lorsque l'intensité de la lumière augmente de 1 à 100000, la sensation de clarté augmente de 1 à 5, ce qui est plus facile à concevoir.

J'ai essayé d'obtenir une mesure de la clarté d'un objet, en déterminant combien il faut diminuer cette clarté, pour que l'objet cesse d'être visible. J'ai pris comme unité la

clarté minima qu'on puisse distinguer, dans certaines conditions que j'indiquerai plus loin. On pourrait désigner cette unité comme unité physiologique. Je dirai donc que la clarté d'un objet est de mille unités physiologiques, s'il faut diminuer cette clarté mille fois, pour que l'objet cesse d'être visible. Souvent il est pourtant plus commode d'introduire les logarithmes: je dirai que le degré de clarté d'un objet est de 3, s'il faut diminuer sa clarté $10^3 = 1000$ fois, avant qu'il disparaisse. Dans la suite je désignerai le degré de clarté par la lettre *c*.

Un simple prisme faible nous fournit déjà un moyen pour faire une mesure de clarté de cette sorte. On peut en effet faire varier la clarté des images accessoires à volonté en inclinant le prisme. Lorsqu'on augmente l'angle d'incidence, les images gagnent de clarté et on voit apparaître la troisième et la quatrième image qui n'étaient pas visibles tout à l'heure. On pourrait chercher l'angle d'incidence qui ferait tout juste apparaître une de ces images et ensuite calculer la clarté de l'objet au moyen de la formule de Fresnel. Si j'ai un peu modifié les conditions, c'est qu'il est difficile, en se servant d'un simple prisme, d'écarter les images qui ne servent pas. L'observation de l'image pâle est gênée par la présence d'autres images plus claires. Au lieu du prisme je me sers de deux bandes de glace, larges de 6 cm et longues de 20 cm, placées parallèlement en face l'une de l'autre; les surfaces extérieures sont enduites d'un vernis noir, de manière à supprimer la deuxième réflexion. La glace I (fig. 1 *A*) est fixe, la glace II peut se déplacer parallèlement à elle même. — Le rayon LP_1 passe par la fente F et rencontre la glace I sous un angle d'incidence i. Après réflexion il rencontre la glace II, en P_2, sous le même angle d'incidence, subit une deuxième réflexion et sort dans la direction P_2O, parallèle à LP_1. Un œil, placé en O, verrait donc une image pâle de l'objet dans la direction OP_2. Comme d'autre

part l'image doit être située sur la droite LL_1, perpendiculaire sur les glaces, elle doit se former en L_1, le point d'in-

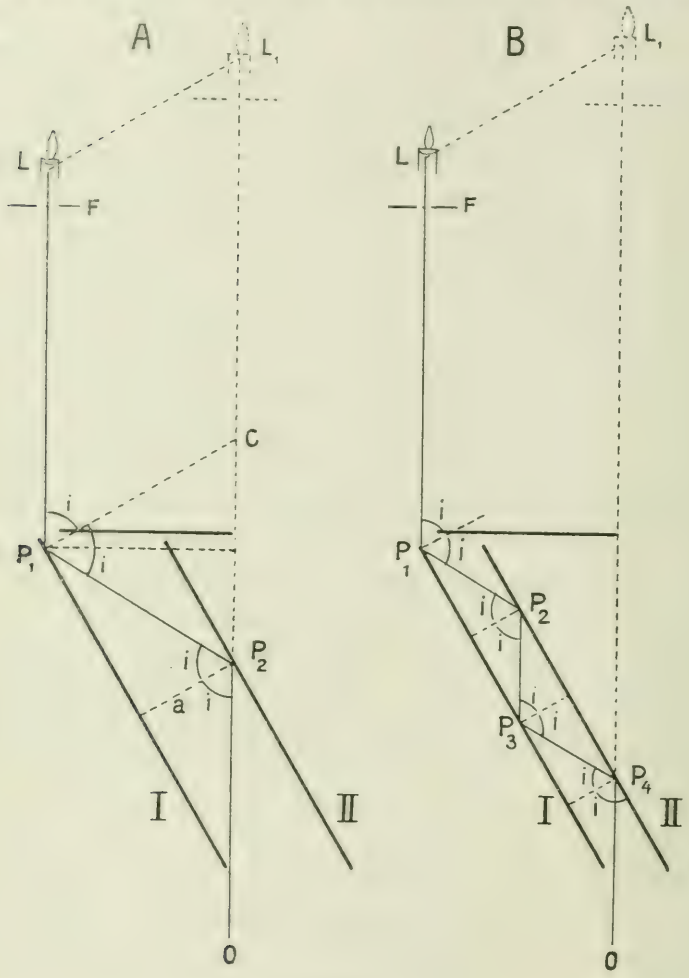


Fig. 1.

tersection de OP_2 et LL_1. Sur la figure j'ai supposé l'œil placé de manière à viser près du bord de la glace fixe; s'il reste immobile à cet endroit et qu'on déplace la glace mobile un peu, l'image disparaît, parce que le rayon sortant

n'entre plus dans l'œil. L'image n'apparaît donc que lorsque la distance séparant les glaces a une longueur déterminée, qui dépend de la longueur des glaces et de l'angle d'incidence[1]. En désignant la longueur des glaces par l et la distance qui les sépare par a, la figure montre que l'image apparaît lorsque $a = \frac{l}{2 \operatorname{tg} i}$. — L'image est située un peu plus loin du plan de l'œil que l'objet; la différence est $CD = 2\,a \cos i = \frac{l \cos i}{\operatorname{tg} i}$; elle dépend donc de l'angle d'incidence.

Lorsqu'on rapproche les glaces entre elles, l'image disparaît, mais à un moment donné on aperçoit une deuxième image, plus pâle que la première. Elle est le résultat de quatre réflexions répétées (Fig. 1 *B*) et apparaît lorsque la distance entre les glaces est $a = \frac{l}{4 \operatorname{tg} i}$. Ensuite cette image disparaît, il en apparaît une troisième, lorsque $a = \frac{l}{6 \operatorname{tg} i}$, une quatrième, lorsque $a = \frac{l}{8 \operatorname{tg} i}$ et ainsi de suite, jusqu'à extinction complète de la lumière. — Les images se forment toutes au même endroit, en L_1.

Ce serait un effet du hasard, si l'une de ces images d'un objet donné correspondait juste à la limite de visibilité. Pour obtenir une dégradation continue de la lumière, j'ai placé les glaces sur une planchette (*AA*, Fig. 2), mobile autour du point P_1. On rapproche les glaces entre elles, jusqu'à ce qu'on ait trouvé la dernière image qui soit encore visible. Ensuite on diminue l'angle d'incidence, en tournant la planchette, jusqu'à ce que l'image vienne à disparaître. La planchette porte un index (v. Fig. 2) qui glisse sur un arc divisé; en lisant l'angle d'incidence sur cet arc on peut calculer la clarté de l'objet. Mais il est plus commode de lire le degré de clarté directement; c'est pourquoi j'ai ajouté les cinq échelles. On lit le résultat sur la première échelle.

[1] L'énoncé n'est tout à fait vrai que si on peut considérer les rayons entrant par la feute F comme parallèles. Dans le cas contraire, l'image reste visible un peu de temps et elle se déplace un peu par suite du déplacement de la glace II.

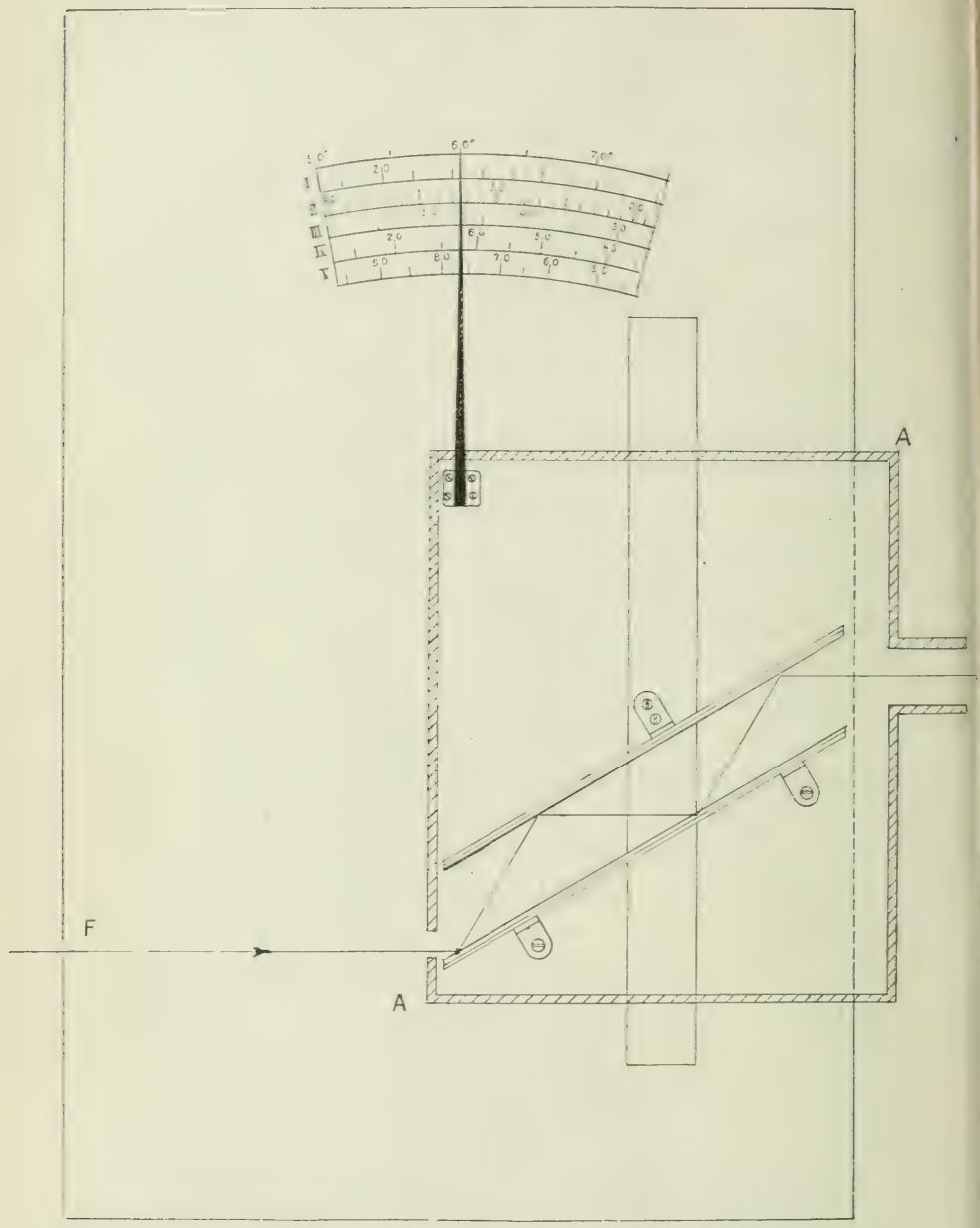


Fig. 2.

lorsque c'est la première image qu'on éteint, la deuxième échelle correspond à la deuxième image etc.

On sait que la sensibilité de l'œil varie beaucoup avec la clarté environnante. Aussi est-il très important que l'éclairage de la pièce, dans laquelle on travaille, soit toujours le même et qu'on n'entreprenne les mensurations, qu'après être resté une demi-heure dans la pièce. L'éclairage du jour étant trop variable, j'ai choisi un bon éclairage artificiel. La pièce dans laquelle je travaillais, était longue de 6 m., large de 5 m. 20, haute de 1 m. 70. Elle était éclairée par 5 lampes de 32 bougies, placées à 2 m. du sol sous un réflecteur blanc. Le plafond était blanc et les murs peints en clair. L'objet à mesurer était dans une pièce voisine; il envoyait sa lumière dans l'appareil, à travers une ouverture pratiquée dans la porte de communication entre les deux pièces. Les glaces étaient placées dans une boite noircie pour éviter la lumière étrangère, car la présence de celle-ci gêne beaucoup la mensuration. Il peut être difficile de l'éviter complètement, mais on peut tourner la difficulté, en éteignant les lampes au moment où on commence la mensuration, à la condition de ne pas les laisser éteintes plus d'une minute ou deux. Il se passe toujours un peu de temps avant qu'on ait fini la mensuration. Il en résulte quelque incertitude dans le résultat, car l'état de l'œil commence à changer aussitôt qu'on regarde dans la boite noire ou qu'on fasse l'obscurité dans la pièce. Aussi faut il finir la mensuration assez vite; si on n'a pas fini au bout d'une minute ou deux, il faut rallumer et recommencer après quelques minutes. Il ne faut pas se faire une idée exagérée sur l'exactitude de telles mensuration — en général on est obligé de faire plusieurs mesures et en prendre la moyenne — mais il ne faut pas oublier que les mesures photométriques ordinaires ne sont pas non plus très exactes, surtout lorsque les lumières à comparer sont d'une intensité très différente et peut être pas exactement de la

même couleur. — La fente verticale, F, à travers laquelle j'observais l'objet avait une hauteur de 6 cm. et une largeur de 1 cm. La distance de l'image de la fente à l'œil variait entre 51 mm. et 41 mm., de sorte que l'étendue angulaire moyenne était de $1^{\circ}.2 \times 7^{\circ},2$. La longueur de l'image de la fente dépassait donc de beaucoup ce que j'appellerai le centre du champ visuel. On sait que la sensibilité dans cette partie, dont l'étendue est de environ 2°, est, à des éclairages faibles, de beaucoup inférieure à celle du reste du champ; à l'éclairage très faible il existe un veritable scotome central. Si l'objet qu'on examine remplit toute la fente, l'étendue de l'image est de beaucoup trop grande, pour qu'elle puisse disparaître dans le scotome central. Il en est de même avec des objets qui ne remplissent pas la fente complètement comme la flamme d'une bougie ou de la lampe Hefner, à condition de ne pas les éloigner trop de la fente. En général la sensibilité est plus faible dans les environs du scotome que plus loin vers la périphérie. Aussi doit-on regarder assez loin de l'image, lorsque celle-ci devient très faible. On commence par faire défiler les images, jusqu'à ce qu'on ait trouvé la plus faible qui soit encore visible. On fixe ensuite un point loin de l'image et on commence à tourner la planchette avec les glaces, ce qui force à déplacer en même temps la glace mobile un peu, pour maintenir l'image visible. Par suite de ce déplacement l'image se déplace aussi un peu, ce qui en facilite l'observation. S'il s'agit d'étudier la sensibilité au centre, on diminue la hauteur de la fente, par exemple en appliquant contre elle une fente horizontale de mêmes dimensions.

Je dirai encore quelques mots sur l'échelle que jai adoptée. J'ai pris comme unité la clarté qui est tout juste visible, lorsque l'œil est adapté à un bon éclairage artificiel. On verra plus tard que le degré de clarté d'une feuille de papier blanc éclairée par une bougie à 1 m. de distance est

de $c = 3{,}3$. La clarté de la feuille est alors $10^{3{,}3}$. En désignant par x la distance à laquelle le papier aurait la clarté 1 on aurait la proportion $\frac{10^{3{,}3}}{1} = \frac{x^2}{1\ \text{m.}^2}$, donc $x = \sqrt{10^{3{,}3}} = 45$ m. L'unité de clarté est donc la clarté d'une feuille de papier éclairée par une bougie à 45 m. Sur l'échelle logarithmique que j'ai adoptée (v. les tab. I, II et III) le zéro correspond au degré de clarté de cette feuille, puisque $10^0 = 1$. Si la clarté est plus faible, on ne peut pas voir l'objet dans les conditions énoncées, mais si on reste quelque temps dans l'obscurité, l'œil gagne de sensibilité et arrive peut-être à le voir. Si la clarté de l'objet était un dixième de l'unité, son degré de clarté serait de -1, puisque $\frac{1}{10} = 10^{-1}$. La partie négative de l'échelle correspond donc à des clartés trop faibles pour être distingués dans les conditions énoncées.

Les astronomes se servent d'une échelle analogue pour indiquer la grandeur (magnitudo, *m*), c'est-à-dire la clarté, des étoiles. L'échelle, d'origine purement arbitraire, a plus tard été fixée, de sorte que la clarté d'une étoile d'une certaine grandeur soit 2,514 fois plus grande que celle d'une étoile de la classe précédente[1]. Ainsi la clarté d'une étoile de V^e^ grandeur est 2,514 fois plus grande que celle d'une étoile de VI^e^ grandeur; une étoile de IV^e^ grandeur aurait une clarté de $2{,}514^2$, une étoile de III^e^ grandeur une clarté de $2{,}514^3$ fois plus grande qu'une étoile de VI^e^ grandeur. On voit que c'est le même principe, que j'ai adopté avec la différence que j'ai remplacé le chiffre de 2,514 par 10. Les astronomes ont adopté leur chiffre pour obtenir une gradation, qui correspondit à peu près à leur classification empirique, laquelle date de temps immémoriaux. Le chiffre a l'avantage d'avoir un logarithme simple (0,4). Bien que les raisons des astronomes n'aient pas la même importance pour les oculistes, j'aurais pu adopter leur échelle, si ce n'était

[1] Pour les renseignements astronomiques voir G. Müller. Die Photometrie der Gestirne, Leipzic 1897.

pas, qu'elle mène à des conséquences bizarres. La première classe de grandeur devrait comprendre toutes les étoiles les plus brillantes. Mais il se trouvait qu'il y avait parmi celles-ci des étoiles bien plus brillantes que d'autres, qu'on avait pourtant toujours comptées comme appartenant à la première classe. Celles-là ont donc une grandeur située entre 0 et 1. la grandeur de Capella est ainsi de 0,2. Mais Sirius est encore bien plus brillant. En continuant l'échelle cette étoile aurait une grandeur de $-1{,}7$; la grandeur de la lune serait de $-11{,}77$, celle du soleil de $-26{,}5$. Sur l'échelle des astronomes la plupart des objets terrestres auraient ainsi des valeurs négatives. Le placement du zéro des astronomes ne serait pas non plus bien commode pour nous. Mais il peut y avoir de l'interêt de pouvoir passer de l'une échelle à l'autre. Les astronomes mettent la clarté apparente de la lune à 1,07 fois celle de la flamme d'une bougie. La grandeur de la lune est de 11,77, sa clarté par conséquent $2{,}514^{11{,}77}$ fois plus grande que celle d'une étoile de la grandeur zéro. La clarté de la flamme est alors $\frac{2{,}514^{11{,}77}}{1{,}07} = 2{,}514^{11{,}68} = 10^{0{,}4 \cdot 11{,}68} = 10^{4{,}67}$ fois plus grande que celle d'une étoile de grandeur zéro. On verra plus tard que le degré de clarté de la flamme d'une bougie est de $c = 7{,}2$. Il en résulte que le zéro des astronomes est situé à $c = 7{,}2 - 4{,}67 = 2{,}53$ sur mon échelle. Le degré de clarté d'une étoile de grandeur m est alors $c = 2{,}53 - m \cdot 0{,}4$. Pour les étoiles de VI^{e} grandeur qui sont les plus faibles qu'on puisse voir à l'œil nu, on a $c = 0{,}13$; leur clarté correspond donc d'assez près a l'unité physiologique.

Il peut aussi être intéressant de comparer une clarté donnée avec celle d'une feuille de papier éclairée par une ou plusieurs bougies. La clarté d'une feuille de papier, éclairée par une bougie à 1 m. est de $10^{3{,}3}$. En éclairant la feuille avec n bougies à a mètres de distance, sa clarté devient $\frac{10^{3{,}3} \cdot n}{a^2}$, son degré de clarté par conséquent $c = 3{,}3 - \log n - 2 \log a$.

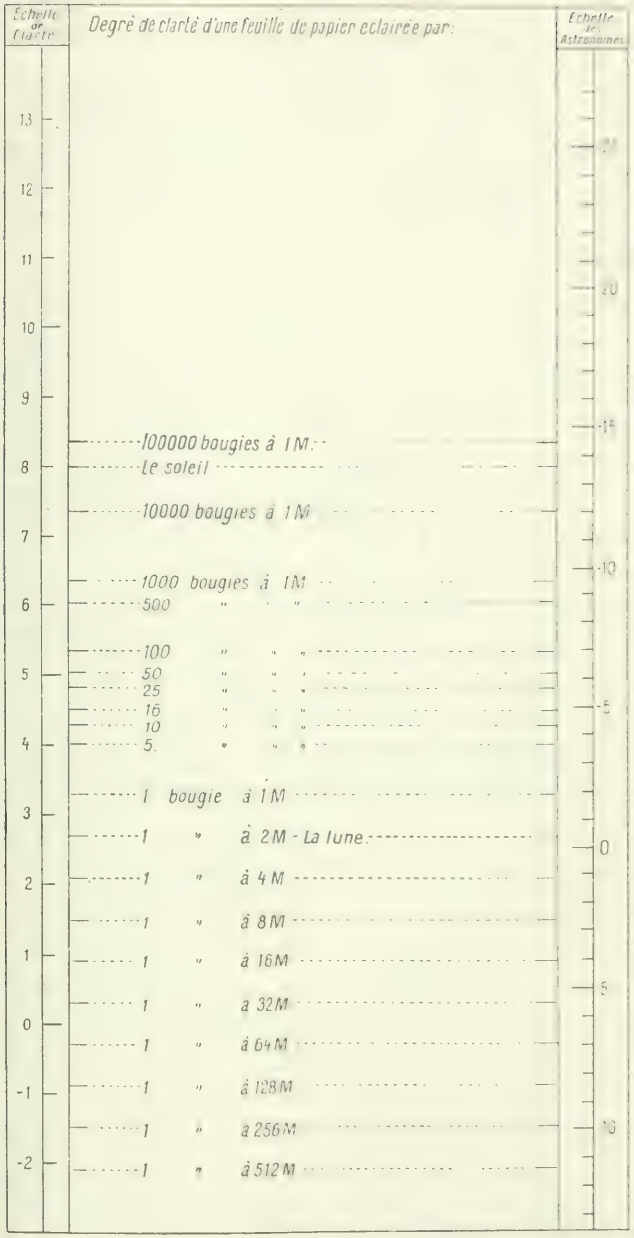

Échelle de Clarté
Degrè de clarté d'une feuille de papier eclairée par:
Échelle des Astronomes
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1
-2
100000 bougies à 1M.
Le soleil
10000 bougies à 1M
1000 bougies à 1M
500 " " "
100 " " "
50 " " "
25 " " "
16 " " "
10 " " "
5 " " "
1 bougie à 1M
1 " à 2M - La lune
1 " à 4M
1 " à 8M
1 " à 16M
1 " à 32M
1 " à 64M
1 " à 128M
1 " à 256M
1 " à 512M
-15
-10
-5
0
5
10

Table I.

La table I indique le rapport entre les deux échelles, ainsi que les degrés de clarté d'une feuille de papier, éclairée par une ou plusieurs bougies à différentes distances. J'y ai aussi marqué le degré de clarté qu'aurait la feuille éclairée par le soleil et par la lune. Les astronomes admettent que le soleil (au zénith) équivaut à 50000 bougies à 1 m. et la lune (au zénith) à 1 bougie à 2,07 m. de distance. Ce sont ces chiffres que j'ai employés.

La table II indique le degré de clarté de différentes sources lumineuses que j'ai mesurées. Pour les sources lumineuses célestes je me suis pourtant servi des indications des astronomes; ils mettent la »grandeur« du soleil à $-26{,}6$, ce qui correspond à $c = +13{,}2$ sur mon échelle. En essayant de mesurer le soleil moi même, j'ai trouvé un chiffre plus faible, environ $c = 11$. La différence tient probablement à ce que les astronomes indiquent la clarté du soleil au zénith. — Je n'ai pas mesuré la lampe à arc; d'après les mensurations de Foucault et Fizeau sa clarté serait d'environ un tiers de clarté du soleil, soit $c = 12{,}7$. Parmi les autres sources lumineuses terrestres le bec Auer vient en tête à $c = 7{,}9$. Ensuite vient le ciel bleu. Je l'ai mesuré au mois de juin, à midi, vers nord-ouest, à environ 30° au-dessus de l'horizon; son degré de clarté était de $c = 7{,}6$. La clarté du ciel couvert (blanc) ne semble pas différer beaucoup de celle du ciel bleu. Ensuite vient la lampe Hefner $c = 7{,}3$ et tout de suite après la bougie à $c = 7{,}2$. Les astronomes admettent que la clarté de la lune est 1,07 fois plus grande que celle d'une bougie, ce qui donnerait $c = 7{,}23$. On peut donc pratiquement mettre le degré de clarté de la lune égale à celle d'une bougie et quelque peu inférieure à celle du ciel bleu. Lorsqu'on voit la lune en plein jour, il peut être très difficile de dire, si elle est plus ou moins claire que le ciel environnant. — La clarté d'une flamme de sodium (Bunsen) aussi forte que j'ai pu me la procurer, correspondait à $c = 5{,}6$, le bec

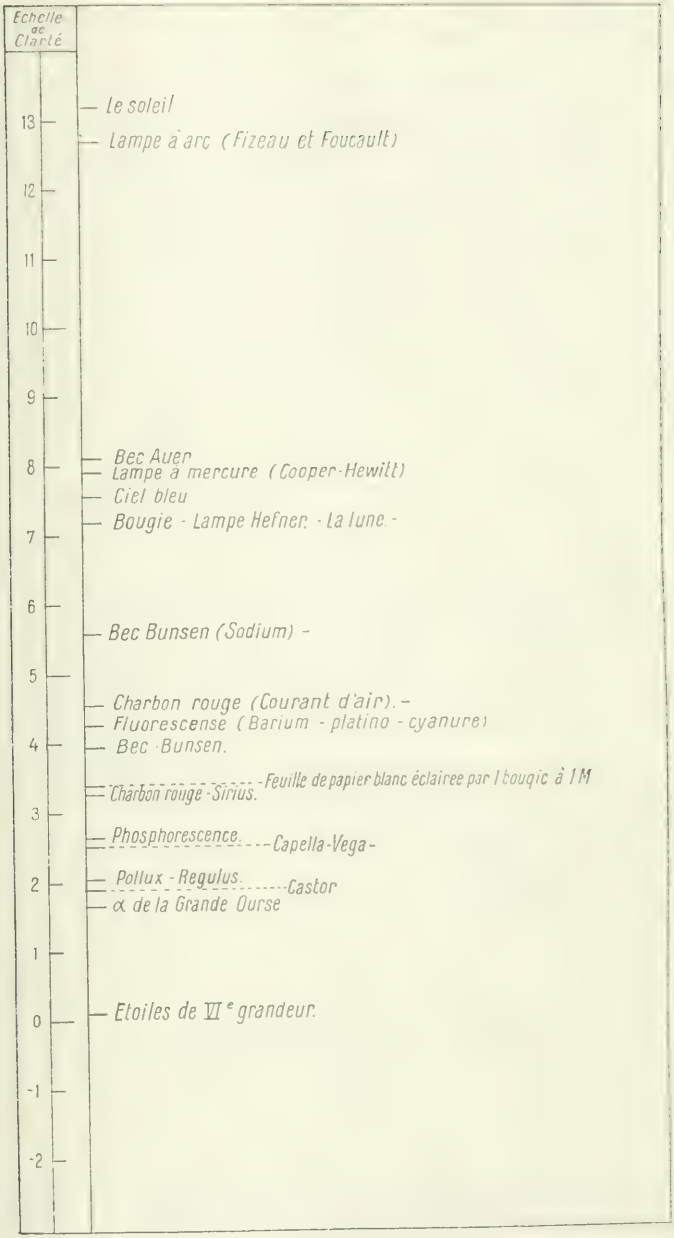

Echelle de Clarté
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1
-2
Le soleil
Lampe à arc (Fizeau et Foucault)
Bec Auer
Lampe à mercure (Cooper-Hewitt)
Ciel bleu
Bougie - Lampe Hefner - La lune -
Bec Bunsen (Sodium) -
Charbon rouge (Courant d'air). -
Fluorescense (Barium - platino - cyanure)
Bec Bunsen.
Feuille de papier blanc éclairée par l'bougie à 1M
Charbon rouge - Sirius.
Phosphorescence.
Capella - Vega -
Pollux - Regulus.
Castor
α de la Grande Ourse
Etoiles de VI e grandeur.

Table II.

Bunsen sans sodium à $c = 3{,}9$. — Le degré de clarté d'un charbon rouge était de $c = 3{,}2$, mais, en l'exposant à un courant d'air, le chiffre montait à $c = 4{,}5$. — La fluorescence d'un écran de platino-bariumcyanure, éclairé par la lumière de la lampe Cooper-Hewit, ayant passé par un filtre bleu, donnait $c = 4{,}2$. Une feuille de papier blanc, éclairée par la lampe Hefner[1] à 1 m. de distance, correspondait à 3,3. Une feuille de papier phosphorescent (S_2Ca?), mesurée après avoir été exposée à la lumière de la lampe à mercure, donnait $c = 2{,}6$. — Les astronomes mettent la grandeur de Sirius, l'étoile la plus brillante de notre ciel à $-1{,}7$; cela correspond à $c = 3{,}1$. — En bas de l'échelle viennent les étoiles de sixième grandeur dont la clarté est de $c = 0{,}2$.

La table III a rapport à la physiologie de l'œil. Lorsqu'après un séjour de quelque temps en plein jour (soleil), on entre dans une pièce obscure, la limite de visibilité est située très haut sur l'échelle. D'après les recherches de Nagel une feuille de papier, éclairée par la lampe Hefner à 1 m. de distance, est à peine visible (l'objet ne doit pas être trop petit, environ 10°). La limite de visibilité correspond donc en ce moment à $c = 3{,}3$, mais elle commence tout de suite à descendre par suite de l'adaptation de l'œil. Les chiffres à gauche de l'échelle, Tab. III, montrent, d'après Nagel, comment la sensibilité augmente, d'abord très vite, ensuite de plus en plus lentement. Il faut un séjour d'environ 10 minutes dans l'obscurité pour que la limite de visibilité corresponde à mon zéro. Après une demi-heure la limite est à $-1{,}8$ et elle ne descend guère plus par un séjour prolongé dans l'obscurité: l'adaptation maxima correspond à environ -2.

Plusieurs auteurs ont étudié le rapport entre l'acuité

[1] La lampe Hefner diffère un peu d'une bougie; j'ai négligé la différence que cela ferait pour le degré de clarté du papier; elle n'atteint que la deuxième décimale de la valeur de c.

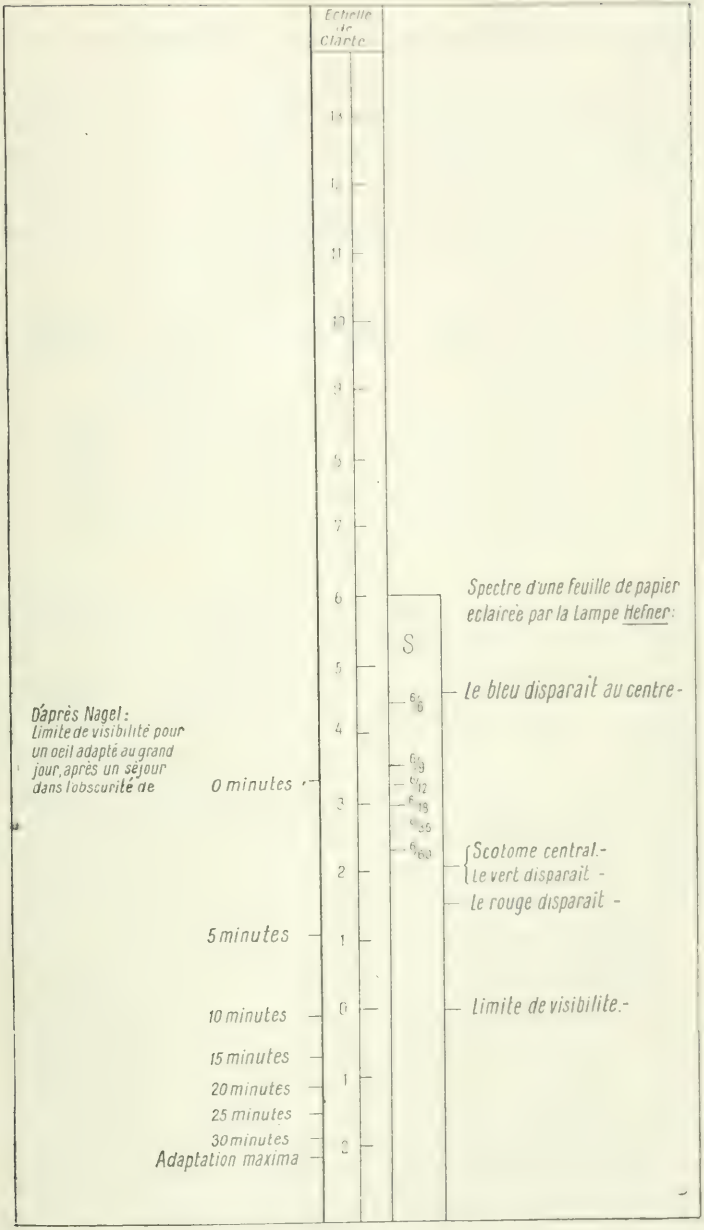

Échelle de Clarté
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
1
2
S
Spectre d'une feuille de papier eclairée par la Lampe Hefner:
Le bleu disparait au centre -
Scotome central.-
Le vert disparait -
Le rouge disparait -
Limite de visibilite.-
D'après Nagel:
Limite de visibilité pour un oeil adapté au grand jour, après un séjour dans l'obscurité de
0 minutes
5 minutes
10 minutes
15 minutes
20 minutes
25 minutes
30 minutes
Adaptation maxima

Table III.

visuelle et l'éclairage du tableau de Snellen, qui sert à déterminer cette acuité. Mais comme il m'importait de savoir quel est ce rapport dans les conditions d'adaptation que j'ai adoptées, j'ai demandé à un de mes assistants, le Dr Kiœlby, de répéter ces mensurations. Le tableau, ainsi que la bougie qui l'éclairait, était dans la pièce voisine; il observait le tableau à travers une ouverture pratiquée dans la porte de communication. Il obtenait les résultats suivants:

Rapports entre l'acuité visuelle et la clarté du tableau.

S	Distance de la bougie	c	S	Distance de la bougie	c
$^6/_6$	0,29 m.	4,4	$^6/_{24}$	1,87 m.	2,8
$^6/_9$	0,77 m.	3,5	$^6/_{36}$	2,10 m.	2,7
$^6/_{12}$	1,14 m.	3,2	$^6/_{60}$	3,00 m.	2,3
$^6/_{18}$	1,51 m.	2,9			

On voit qu'il faut un assez bon éclairage pour que l'acuité visuelle atteigne son maximum, : 1 bougie à 0,29 m. ce qui équivaut à 12 bougies à 1 m. Les valeurs obtenues par M. Kiœlby sont marquées sur la table III, à droite de l'échelle.

Lorsqu'en travaillant avec l'appareil à réflexions répétées, on se sert d'un petit objet (au dessous de 2') — une bougie éloignée ou un petit carré de papier blanc — on observe, en diminuant la clarté, une différence marquée entre le centre et la périphérie du champ visuel: au centre l'objet paraît plus sombre et d'une couleur jaunâtre, dans la périphérie il est plus clair et bleuâtre. Plus on diminue la clarté, plus la différence se prononce; l'objet prend une couleur orangée sombre et finit par disparaître au centre, tandis qu'il paraît très clair et d'une couleur bleuâtre dans la périphérie. — Avec une bougie la différence de couleur était déjà sensible, lorsque l'appareil marquait $c = 3$. En désignant la clarté de la bougie par A, la clarté de l'image était en ce moment

$\frac{A}{10^3}$, et comme $A = 10^{7,2}$ (v. le table II), la clarté de l'image était de $10^{4,2}$. C'est donc à un degré de clarté $c = 4,2$ qu'on commence à distinguer la différence entre le centre et la périphérie. — Il y a quelque difficulté à déterminer exactement le degré de clarté, à partir duquel l'objet disparaît complètement au centre. Il se forme un véritable scotome central, mais dans les conditions ordinaires de la vie, nous avons tout interêt à l'éviter: on donne au regard une petite déviation qui fait que l'image se forme sur une partie de la rétine, voisine de la partie aveugle. Nous sommes tellement habitués à cette petite manœuvre, qu'elle se fait à notre insu. A mesure que la lumière baisse, le scotome grandit et devient plus facile à observer: une fois son existence constatée, on réussit en général à maintenir l'image dans le scotome, tout en augmentant la clarté quelque peu. Il se produit alors une singulière chasse-croisée: on réussit à faire disparaître l'image, mais l'œil fait aussitôt un petit mouvement involontaire qui fait émerger l'image au bord du scotome; elle semble fuir devant le regard: un nouveau mouvement volontaire pour la faire disparaître est tout de suite suivi d'un mouvement involontaire qui la fait réapparaître et ainsi de suite. Un observateur exercé trouve ainsi souvent la limite située un peu plus haut qu'une personne qui fait l'observation pour la première fois. — La bougie disparaissait au centre, mais avec difficulté, lorsque l'appareil marquait 5,3; le degré de clarté de l'image au moment de sa disparition était donc de $c = 7,2 - 5,3 = 1,9$. Un petit morceau de papier blanc, éclairé par une bougie à 25 cm., avait un degré de clarté de $c = 4,4$: il disparaissait au centre, lorsque l'appareil marquait 2,3. Le degré de clarté de l'image au moment de disparaître était par conséquent $c = 2,1$. On peut donc mettre la limite à environ $c = 2$. — Avec les étoiles je n'atteins pas tout à fait cette limite. J'arrive à faire disparaître α de la Grande Ourse ($c = 1,7$) et peut-être Castor ($c = 1,9$),

mais je n'arrive pas avec Pollux ($c = 2$) et Regulus ($c = 2$). Je crois que cela tient à ce que le scotome soit si petit et notre habileté à l'éviter si grande, que l'observation devient très difficile, lorsqu'on se rapproche de la limite; avec les étoiles nous n'avons pas la resource qui nous servait tout à l'heure, de diminuer la clarté pour l'augmenter, une fois le scotome trouvé. — A travers un verre bleu, même pas très foncé, aucune étoile n'est visible au centre.

D'après les mensurations du Dr Kiœlby, l'acuité visuelle de $^6/_{60}$ correspond à $c = 2{,}2$. C'est, à très peu de chose près, le même degré de clarté auquel le scotome central devient absolu, ce qui correspond bien au fait qu'avec un bon éclairage, l'acuité descend à $^6/_{60}$, aussitôt qu'on fixe à côté du tableau. — D'autre part en diminuant la clarté, l'acuité commence à baisser au même degré de clarté ($c = 4{,}2$), où le bleu disparaît au centre. Il est donc probable que si l'acuité commence à baisser, malgré que l'éclairage soit encore relativement bon, c'est que le scotome central commence à se faire sentir à un éclairage bien supérieur à celui auquel il devient absolu.

Pour étudier d'un peu plus près les phénomènes dont je viens de parler, j'ai fermé l'ouverture pratiquée dans la porte de communication entre mes deux pièces avec une feuille de papier noir, percée d'une fente, haute de 25 mm. et large de 6 mm. En face de la fente, dans la chambre voisine, il y avait un écran blanc, éclairé par la lampe Hefner. — Je regardais la fente, à une distance de 1 m., à travers un prisme de flint de 60°. Les dimensions angulaires du spectre ne depassaient pas 2°. En faisant rapprocher ou éloigner la lampe de l'écran, je pouvais faire varier l'intensité du spectre à volonté. — J'éteignais les lampes de la pièce dans laquelle je me tenais, au moment de faire l'observation qui ne durait pas plus de 2 minutes. — Dans le spectre de la flamme elle-même, la partie bleue et violette avait une étendue d'environ

un tiers de la longueur totale, et ses couleurs étaient très intenses. Mais, dans le spectre du papier, le bleu était si faible en vision directe, que j'étais obligé de rapprocher la lampe à une distance de 10—15 cm. de l'écran pour l'apercevoir. A 20—25 cm. de distance le bleu disparaissait complètement au centre, le spectre s'allongeant presque de moitié par suite de l'apparition de l'extrémité bleue, lorsque je regardais à côté. — La marche des observations était la suivante:

Distance de la lampe	*c*	
20 cm.) 25 cm. (	4,7 4,3	Le bleu disparu au centre. Le spectre s'allonge presque de moitié en vision indirecte. En fixant près du spectre, le vert bleu semble bleu, mais le vert pur garde bien sa couleur.
50 cm.	3,9	En fixant à 9 cm. au dessus du spectre, toute la partie verte présente une couleur de bleu d'argent. En fixant plus près, la couleur verte apparaît.
1 m.	3,3	Au centre on voit le rouge (le jaune) et le vert; le bleu fait defaut. Région paracentrale. Le spectre s'allonge, la partie verte est de couleur bleue d'argent, de sorte que le spectre se présente sous la forme d'une bande bleue avec une extrémité rouge. Périphérie. Bande bleue d'argent sans rouge.
3 m.	2,3	Au centre on ne voit que le rouge, le reste est invisible. Région paracentrale. On aperçoit le rouge avec une bande de vert très mince. Ensuite. Bande bleue d'argent avec une extrémité rouge. Périphérie. Bande bleue d'argent sans rouge.
0,5 Hefner à 3 m.	2,0	(Sans prisme la fente disparaît avec difficulté au centre, facilement, si je me place à 4 m. de distance.) Le spectre disparaît au centre. Dans la région paracentrale on voit du rouge et peut-être une trace de vert. Dans la périphérie: bande bleue d'argent sans rouge.
0,3 Hefner à 3 m.	1,8	(Sans prisme la fente disparaît au centre.) Avec le prisme le spectre disparaît au centre; près du centre on voit encore une trace de rouge. — Partout ailleurs bande bleue d'argent.

Distance de la lampe	c	
0,2 Hefner à 3 m.	1,65	Peut-être une trace de rouge, près du centre.
0,05 Hefner à 3 m.	1	Pas trace de rouge.

Tant que l'objet est bien éclairé, on voit donc le spectre dans toute son étendue et avec ses couleurs habituelles, aussi bien dans le centre que dans une grande partie du champ visuel.[1] Lorsque l'intensité baisse, le bleu disparaît au centre. Ensuite le rouge commence à disparaître dans les parties périphériques, tandis que la partie verte du spectre prend ici la couleur bleue d'argent. La partie dans laquelle on distingue le rouge et le vert se rétrécit de plus en plus, mais avant que le rétrécissement ait atteint le centre, la macula devient insensible à la lumière. Il y a alors une partie centrale dans laquelle on ne voit rien, une partie paracentrale dans laquelle on distingue le rouge et peut-être aussi le vert, et la périphérie où la partie verte (et bleue) du spectre a pris la couleur bleue d'argent, tandis que le rouge a disparu sans laisser de traces. A $c = 1$ à 1,5 le rouge disparaît complètement; le reste du spectre est visible partout avec la couleur bleue d'argent, excepté au centre où on ne voit rien. — Les chiffres à droite, tab. III ont rapport à ces observations. — Je voudrais attirer l'attention sur le fait que la limite, où le rouge cesse d'être visible ($c = 1$ à 1,5), est située bien au dessous de la limitie de visibilité d'un œil qui vient d'avoir été exposé au grand jour ($c = 3.3$). Une fois habitué à l'obscurité on distingue donc très bien les couleurs dans le spectre d'un objet qu'on ne voyait pas du tout au premier moment. C'est donc à tort, si on a prétendu qu'il n'y a pas d'adaptation pour les couleurs.

[1] On sait que les bords diffèrent du reste du champ; je les ai laissés de côté dans ce travail.

Dans ce qui précède j'ai exposé comment j'ai essayé d'obtenir quelques données numériques concernant les particularités de la vision à faible éclairage. S'il ne s'agit que de démontrer l'existence de ces particularités, on n'a pas besoin d'appareils bien compliqués. La cécité partielle du centre pour le bleu s'observe très bien en éclairant simplement un petit morceau de papier blanc avec une bougie à 3—4 m. de distance. En ouvrant les yeux après les avoir tenus fermés pendant quelques secondes, on voit directement le scotome sous forme d'une tache irrégulière, plus sombre que le fond. Dans cette tache on voit le papier avec une couleur orangée, par suite de la suppression du bleu. Dans la périphérie le papier paraît bleuâtre par suite de la suppression du rouge et le changement de couleur des rayons verts. En éloignant la bougie à 12 ou 13 m. le papier disparaît au centre. — On se procure une lumière bleue, intense, de petite étendue (lampe à mercure avec un filtre bleu, masqué par un écran dans lequel on a percé une ouverture de 1 à 2 cm. de diamètre). En regardant à travers un réseau de Rowland, on voit une série de taches bleues, d'intensité décroissante, correspondant aux spectres de 1e, 2e etc. ordre. Les plus claires de ces taches s'assombrissent au centre, les autres y disparaissent. On n'a pas besoin de l'obscurité complète pour faire cette observation. En fixant un point donné on peut, en tournant le réseau, déplacer la tache de manière à l'amener à passer par le point de fixation. La tache s'éteint avant d'atteindre celui-ci, pour réapparaître à une petite distance de l'autre côté. — Les particularités du spectre faible s'observent très bien de la manière suivante. On projète le spectre de la lampe à arc sur un éran blanc au moyen d'un réseau, en laissant la moitié inférieure du spectre se former sur un morceau de velours noir, tendu sur l'écran. On obtient ainsi deux spectres d'intensité très différente. Le spectre supérieur a son aspect ordinaire: dans le spectre inférieur qui est très

faible, le rouge fait complètement défaut — la partie où il devrait être situé est noire — et le maximum d'intensité est placé dans le vert bleu et non pas dans le jaune ou jaune-verdâtre comme dans le spectre supérieur. Le spectre faible a la même couleur grisâtre dans toute son étendue; dans une chambre noire il se présenterait après un peu de temps sous la forme d'une bande brillante de couleur bleue d'argent, par suite de l'adaptation de l'œil.

Avant d'essayer de donner une explication de ces phénomènes je dirai quelques mots sur ce qu'on appelle l'adaptation de l'œil. Le terme me paraît mal choisi. Il implique l'idée que l'état de l'œil plus ou moins habitué au grand jour, représente pour ainsi dire son état normal. On se figure que l'œil s'habitue à l'obscurité et gagne ainsi de sensibilité. Il est plus naturel de se figurer que l'œil reposé est en possession de toutes ses facultés et qu'il en perd quelques-unes, lorsqu'il a été fatigué par suite de l'action de la lumière. Au lieu de parler de l'œil adapté ou non adapté à l'obscurité, il conviendrait de parler de l'œil reposé ou fatigué.

Parmi les phénomènes mentionnés ici, ce sont les particularités de la vision au centre qui ont le plus attiré l'attention. On sait que la couche sensible de la rétine se compose de deux espèces d'organes, les cônes et les bâtonnets. Les bâtonnets font défaut dans la partie de la rétine qui correspond aux centre du champ visuel. En mettant ce fait en rapport avec l'infériorité du centre à faible éclairage, on a créé la théorie dite de duplicité (Parinaud, v. Kriess). Suivant cette théorie les cônes fonctionneraient au grand jour et seraient les organes de la vision des couleurs, tandis que les bâtonnets serviraient à faible éclairage et seraient les organes de l'adaptation; l'impression produite par ces derniers serait toujours incolore (bleu d'argent). — Mais l'hypothèse que les bâtonnets seraient seuls les organes de

l'adaptation n'est pas soutenable. Nous avons déjà vu que l'adaptation comprend aussi la vision des couleurs; la table III montre aussi que le centre n'est pas dépourvu d'adaptation: la limite de visibilité descend de $c = 3{,}3$ à $c = 2$ ou 2,2, par suite d'un séjour de dix minutes dans l'obscurité.[1] — D'autres, se basant sur la cécité du centre pour le bleu, ont conclu à un rapport entre les bâtonnets et la vision de cette couleur. Mais si les bâtonnets seuls étaient les organes de la vision du bleu, cette vision devrait faire complètement défaut au centre, ce qui n'est nullement le cas.

Je crois que l'explication est tout autre; je pense, que la cécité du centre pour le bleu est simplement dûe à la coloration jaune de la macula, la partie de la rétine qui correspond au centre du champ visuel. Cette explication, que Maxwell avait déjà donnée, a été un peu abandonnée, parce qu'on a, pendant quelque temps, à mon avis à tort, eu une tendance á croire que la coloration jaune n'était qu'un phénomène cadavérique. Les travaux de ces dernières années (Chevallereau et Polack, Dimmer, Voigt, Lottrup-Andersen, Ewald, etc.) me semblent avoir suffisamment démontré l'existence de cette coloration dans l'œil vivant. Le matin, au reveil, on la voit parfois en regardant le plafond bien éclairé (les rideaux ouverts) sous la forme d'une tache d'une belle couleur jaune, à bords diffus. — Si le plafond n'est pas bien éclairé (les rideaux fermés), on voit la papille en même temps que la macula; elles se présentent comme deux taches sombres, dont celle correspondant à la macula est un peu plus petite que l'autre. — Ce sont toutes les couches de la rétine, excepté celle des cônes et des bâtonnets, qui sont colorées en jaune. Ces couches doivent

[1] $c = 2$ n'est pas la limite extrême de l'adaptation du centre. Une tache blanche sur fond noir ne disparaît complètement que lorsque la bougie est à 12 ou 13 m., ce qui correspond à $c = 1{,}1$. Si on admet que la limite extrême est à $c = 0{,}8$, la sensibilité du centre serait environ 1000 fois moindre que celle de la périphérie.

donc agir comme un filtre jaune, placé devant la couche sensible. La coloration est très prononcée sur une petite étendue correspondant à peu près à 2°; de là elle se perd peu à peu dans la partie environnante de la rétine.

La présence de la coloration à la macula suffit, à mon avis, à expliquer toutes les particularités que présente le centre du champ visuel, lorsque l'éclairage baisse. Le centre est aveugle pour le bleu, parce que le filtre jaune absorbe les rayons de cette couleur; le scotome n'est pourtant pas absolu: lorsque la lumière bleue est très forte, l'absorption ne suffit pas à l'éteindre. — Il faut se figurer l'œil reposé (»adapté«) doué d'une sensibilité extrême aux rayons bleus et vert-bleus, sensibilité qui diminue très vite sous l'influence de la lumière. Comme la couche jaune protège la partie centrale de la rétine contre ces rayons, le centre est aveugle, tant que l'éclairage est très faible. Lorsque celui-ci augmente, la sensibilité de la périphérie aux rayons plus réfrangibles s'émousse; en même temps que les rayons moins réfrangibles, que la couche jaune n'arrêtent guère, commencent à agir au centre. C'est à cet éclairage qu'une tache blanche, sur fond noir paraît jaune au centre, bleuâtre dans la périphérie. Lorsque l'éclairage croît encore, la sensibilité de la périphérie aux rayons plus réfrangibles s'émousse encore plus, et ces mêmes rayons commencent à traverser la couche jaune de la macula; leur action est relativement forte à cette endroit, dont la sensibilité n'a pas souffert. En même temps l'action des rayons moins réfrangibles s'étend de plus en plus vers la périphérie. C'est ainsi que la différence entre le centre et la peripherie s'efface au grand jour. — Rentré dans l'obscurité l'œil reprend peu à peu sa grande sensibilité aux rayons bleus et vert-bleus, mais le centre n'en profite que peu, parce que le pigment jaune absorbe ces rayons en grande partie. C'est là la raison pourquoi

»l'adaptation« du centre est si peu prononcée. — Purkinje a le premier remarqué qu'à faible éclairage les objets rouges paraissent très sombres en comparaison avec les objets verts et bleus.[1] On a discuté la question à savoir pourquoi »le phénomène de Purkinje« n'existe pas au centre. C'est une simple conséquence de la cécité du centre pour le bleu.

En tenant compte de la coloration de la macula, on obtient, il me semble, une explication satisfaisante de tous les phénomènes en question, si d'accord avec les idées de Th. Young, on admet l'existence de trois substances sensibles à la lumière, la substance *R*, donnant la sensation du rouge, la substance *V*, donnant la sensation du vert, et la substance *B*, donnant la sensation du bleu — à la condition d'admettre que la substance *B* soit beaucoup plus sensible et en même temps beaucoup moins résistante à la lumière que les deux autres. Les courbes de la fig. 3 indiquent, d'une façon schématique, comment il faut se figurer l'action des différents rayons du spectre sur les trois substances, à différents degrés d'intensité. Les abscisses indiquent la longueur d'onde. I, II et III se rapportent à l'œil non reposé. Tant que l'intensité est très faible, ce n'est que la substance *B* qui est impressionnée (III). A l'intensité croissante les substances *R* et *V* entrent en jeu (II) et gagnent bientôt la prépondérance (I). — IV montre comment la sensibilité de la substance *B* augmente par suite d'un séjour dans l'obscurité.

Au milieu de la fovea il y a, comme on sait, un petit endroit où toutes les autres couches de la rétine font défaut, il n'y que les cônes et leurs grains. Comme cette partie n'est pas aveugle[2], on est forcé de considérer les cônes comme

[1] La différence de couleur des objets verts et bleus disparaît en même temps.

[2] La vision de cette partie présente d'ailleurs certaines particularités, auxquelles je me propose de revenir.

des organes percepteurs de la lumière, si toutefois la perception doit avoir lieu dans la rétine. Et comme nous pouvons distinguer toutes les couleurs avec cette partie, nous sommes

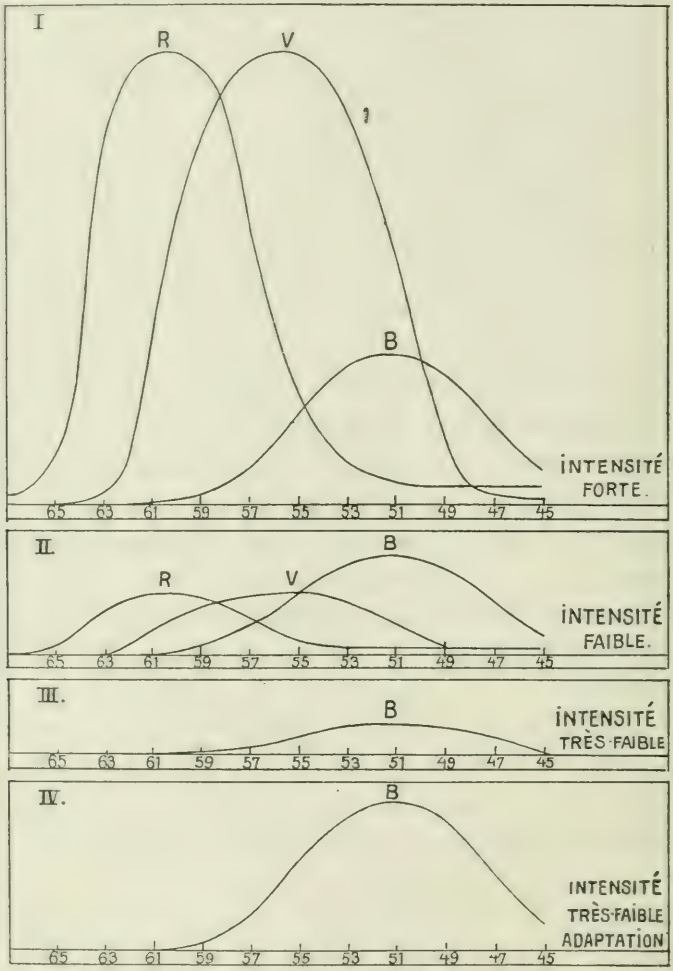


Fig. 3.

forcés de placer les trois substances en question dans les cônes. Pour les bâtonnets on ne peut pas faire valoir un raisonnement analogue; il n'y a aucune partie de la rétine, dépourvue de cônes, avec laquelle nous pouvons distinguer

la lumière. On peut donc se demander, si les bâtonnets sont réellement des organes percepteurs. Je ne crois pas le moment venu de décider cette question; je dirai seulement qu'aucun des phénomènes mentionnés dans ce travail ne me semble l'indiquer. A ce propos il convient peut-être de rappeler que HELMHOLTZ, quand il écrivait son Optique physiologique, était de l'avis que seuls les cônes étaient des organes percepteurs, opinion qu'il modifiait dans la deuxième édition de son ouvrage célèbre, probablement par suite de la découverte du pourpre rétinien par BOLL. C'est l'anatomiste MAX SCHULTZE qui le premier a émis l'idée que les bâtonnets doivent servir à la vision à faible éclairage. Il pensait avoir trouvé que les yeux des animaux nocturnes sont dépourvus de cônes, mais cette observation ne semble pas se vérifier au moins pas pour les animaux supérieurs.

Færdig fra Trykkeriet d. 19. Aug. 1918.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab
Mathematisk-fysiske Meddelelser. I, 11.

ON THE LICHTENBERG FIGURES

PART I. A PRELIMINARY INVESTIGATION

BY

P. O. PEDERSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1919

Chapter I.

Introduction and Historical Remarks.

THE LICHTENBERG dust figures can be made in many ways; one of the simplest is as follows: An electrically neutral plate P of ebonite (Fig. 1) is placed on a metal disk B. From the knob K of a Leyden jar L a spark is passed to the

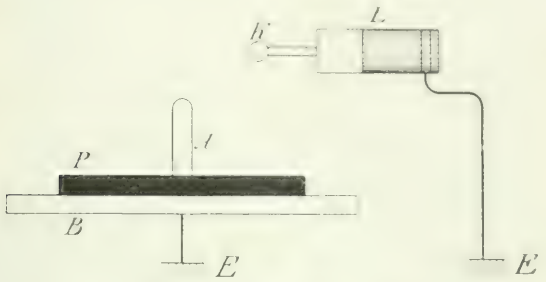


Fig. 1. Simple Lichtenberg Arrangement.

small metal rod A placed on P. The rod A is then removed and the plate P powdered with lycopodium, flour sulphur, or some other suitable powder. Mixtures of different powders may also be used with advantage. The dust settled on P then forms a LICHTENBERG figure. If K has been positive the shape of the figure is as shown in Fig. 2, while Fig. 3 shows the result for K negative.

LICHTENBERG[1, 2] observed these figures for the first time in the year 1777*; since then they have formed the subject of a long series of investigations. And naturally so: the figures are beautiful and the difference between the positive and negative ones very striking. It may therefore be expected that a

* For references see the bibliography at the end of the paper.

closer study of this phenomenon would give valuable information on the nature of electricity, and the history of these figures is also very closely connected with the history of the theories of electricity — one fluid and two fluid theories —. At present the corresponding literature is mainly of historical interest and we shall therefore only call attention to the papers of P. F. Riess, E. Reitlinger, A. v. Waltenhofen, W. v. Bezold, W. G. Armstrong, A. Oberbeck, and W. Holtz.

Fig. 2. Positive Lichtenberg Dust Figure. (Air; $p = 760$; $m = 0.8$*)

Many investigations have been carried out in order to ascertain the best conditions for the production of these figures. Plates of various materials have been tried and mixtures of differently coloured powders have been used with more or less success.** The photographic plate has also been used for the recording of transient electrical discharges by J. Brown (1888),[1] E. T. Trouvelot (1888),[1] K. Hansen (1916),[1] and others. These authors have, however, used such high voltages that rather complicated figures, like those in Figs. 4 and 5, have been obtained. Just recently M. Toepler (1917)[1] has published some beautiful photographs of »sliding« electrical discharges (Gleitfunken). All these figures are, however, so complicated that they do not invite a closer study of their features.

Fig. 3. Negative Dust Figure. (Air; $p = 760$; $m = 0.8$).

* In the following p denotes the gas pressure in millimetres of mercury, l the spark length in millimeters (see Fig. 10), D the diameter of the electrode A, d_n thickness of insulating plate both in millimeters. m stands for magnification.

** v. Villarsy proposed 1788 the use of a mixture of red lead and flour sulphur. A mixture of 3 powders, viz Carnine, lycopodium, and sulphur has been used by K. Bürker[1].

W. G. Armstrong in 1897 published some simple photographic Lichtenberg figures. Especially some of his positive figures are remarkably pure and simple and many of his plates show very interesting features. The beautiful illustrations — partly in colours — of dust figures, which W. G. Armstrong and H. Stroud[1] published in 1899 also give much valuable information about the Lichtenberg figures.*

Fig. 4. Positive Discharge with High Voltage.
(Air: $p = 760$; $l = 7$; $D = 0$; $d_0 = 1.4$; $m = 0.7$).

S. Mikola (1917) recently published some beautiful photographs of simple Lichtenberg figures — positive and negative — obtained direct on photographic plates. These figures are very regular and characteristical and exhibit very fine details. The photographical method of Mikola has been used almost exclusively throughout this investigation and this method is also — contrary to Mikola's own observation — applicable to Lichtenberg figures in hydrogen,

* This work of Lord Armstrong seems to be but little known; S. Mikola f. inst. does not mention it.

oxygen, and carbon dioxide, but the figures obtained in these gases are rather faint, especially at lower pressures.

Fig. 5. Negative Discharge with High Voltage. (Air; $p = 760$; $l = 7$; $D = 10$; $d_0 = 1.4$; $m = 0.7$).

Examples of such figures in air are shown in Figs. 6 and 7. In nitrogen and argon the figures are still brighter than in air. In cases where the photographic method gives too faint figures, the ordinary dust method may be used with advantage even if it does not give such delicate details as the photographic one.

Many investigations have formerly been carried out in the hope of getting an explanation of the origination of these figures and of the very remarkable difference between the positive and negative ones. On the whole very little progress has, however, been made. With regard to the former experiments and speculations it is sufficient to refer to the papers mentioned on page 4, which contain ample information on this question.

Fig. 6. Normal Positive Figure. (Air; $p = 760$; $l = 3$; $D = 0$; $d_0 = 1.4$; $m = 1$).

E. Reitlinger[1,2], in 1860-61, tried to explain the figures on the hypothesis that electrical particles during the discharge travel from the electrode outwards through the

surrounding gas. The positive and negative particles move in different manners, this being the cause for the difference between the positive and negative figures. Even if REITLINGER was — and necessarily must have been — unable to give a satisfactory explanation of the phenomenon, his ideas were remarkably sound and his proofs of the close connection between these figures and the electrical properties of the gas seem conclusive. He had, in fact, solved this intricate question as far as it could be solved at that time. His views were, however, in the main only supported by A. v. WALTENHOFEN[1], and later investigators have worked along other lines. As late as 1905 W. HOLTZ[1] even comes to the conclusion that the nature of the gas, nay even gas altogether, is of little importance with regard to the LICHTENBERG figures.

Fig. 7. Normal Negative Figure. (Air; $p=760$; $l=7$; $D=0$; $d_0=1.4$; $m=1$).

According to W. v. BEZOLD[1, 2, 3, 4], who had carried out a series of important investigations on this subject, the figures are due to air currents. He supposes — rather arbitrarily — that the negative figure is formed by air currents going outwards from the electrode while air currents in the opposite direction produce the positive ones. He tried to prove this hypothesis by experiments on powdered water. By means of a tube, the end of which was just at the surface of the powdered water, a small amount could suddenly be either added to or drawn away from the bulk of water. In the first case a »negative« and in the last a »positive« figure appeared. The resemblance is, however, not very striking. As a conclusive proof he considered the following circumstance: He found,

that the exterior part of the figure formed from a positive, ring-shaped electrode had the normal positive appearance, but the interior part was of negative character, and similarly for negative discharges. E. Mach and S. Doubrava[1] denied the correctness hereof, and Figs. 8 and 9 show that these authors were right: the exterior and the interior part of the figures are either both of positive or both of negative character. The mistake made by v. Bezold is, however, very excusable: it would be almost impossible to settle this question by the dust method. We shall later see that the Lichtenberg figures are formed with such great velocity that air currents cannot have any appreciable influence.

Fig. 8. Positive Figure obtained with Ring-shaped Electrode. (Air; $p = 760$; $l = 3$; $m = 0.9$).

G. Quincke[1] sees in the often mentioned figures an interaction of different sorts of rays: positive rays able to penetrate millimetres of insulators, negative rays, and retrograde rays of two different kinds. His positive and negative rays even seem to be of composite nature — consisting of both quickly moving particles and electromagnetic radiation. This explanation of the Lichtenberg figures will hardly be accepted as satisfactory.

S. Mikola[1] in his above mentioned paper also gives some new and rather startling hypotheses. His views may be summarized as follows: Electromagnetic impulses are emitted from the edge of the condenser, when impulsively discharged. These impulses, travelling along the conductor, produce po-

sitive and negative ions of great velocity, which move rapidly along the conductor and with certain intervals of time cause the emission of electromagnetic impulses, which in turn liberate ions from the conductor. Even accepting all these rather strange hypotheses it is not easy to see how they can afford a satisfactory explanation of the great differences between the positive and negative figures.

Notwithstanding the great amount of work which has been spent in order to elucidate this question, we know, up to the present, little more about the origination of these figures than LICHTENBERG did. This fact will probably explain the present lack of interest in this question. Neither in J. J. THOMSON: Conduction of Electricity through Gases (1906), nor in J. S. TOWNSEND: Electricity in Gases (1915), nor in A. WINKELMANN: Handbuch der Physik (1908), is the name of LICHTENBERG to be found.

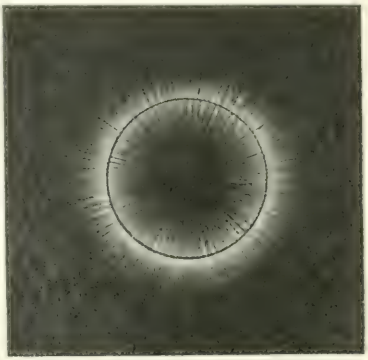


Fig. 9. Negative Figure obtained with Ringshaped Electrode. (Air; $p = 760$; $l = 6$; $m = 0.9$).

The aim of the present investigation is to throw some light on the main features of the origination of the LICHTENBERG figures. The results obtained seem to indicate that the elucidation of the origination of these figures will probably prove to be of great importance for the study of the process of ionization of gases and for the molecular and atomic dynamics.

The present paper deals only with a preliminary investigation of the general features of the LICHTENBERG figures and the numerical results are to be considered as provisional. Several more detailed investigations connected with this problem are being carried out at present.

Chapter II.

General Remarks on the Origination of the Lichtenberg Figures.

1. Most of the experiments described in the following are carried out with the arrangement shown in Fig. 10. The condenser C can be charged through the great resistances R_1

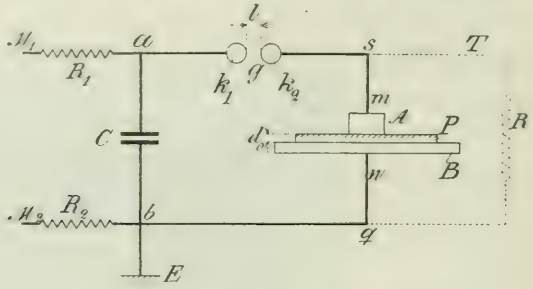


Fig. 10. Diagram of Circuit for ordinary Lichtenberg Figures.

and R_2 from a small influence machine connected to M_1 and M_2. The resistance R_1 is a slate pencil, and R_2 either a slate pencil or a thin piece of wood. The spark gap g has 4 cm. brass balls, k_1 and k_2. The small electrode A generally rests on the sensitive film of the dry plate P placed on the metal disk B which is connected through the wire nqb and resistance R_2 with one pole of the electric machine. The connecting wire is earthed at b. Electrode A, plate P, and electrode B form what we will call the Lichtenberg gap (L. G.). When working with other gases than air and in rarefied gases the L. G. was enclosed in a bell jar, the wire m being carried air-tight through the side of the jar. The figures are said to be positive when k_1 is positive before the spark passes over. The electrical machine must be rotated very slowly, especially when working with short spark lengths, in order to get a definite sparking voltage and to avoid the passage of more than one spark each time.

The L. G. was generally shunted by a slate pencil R or some other great resistance. This shunt increases the damping of the oscillations in the circuit $CgAPBC$, but its main object is to bring about that the potential of the electrode A before and after a discharge is equal to that of the earth connection E. Otherwise the removal af A may cause a new discharge, and other complications may arise.

Different dry plates have been tried; the most satisfactory results have been obtained with Hauff's Roentgen plates.

The figures only appear if the P. D. across the L. G. is altered in an impulsive or sudden manner and not if the potential of A is raised gradually — the spark gap g being short circuited and the shunt R removed. This observation was made by T. P. Reiss (1864)[1]; S. Mikola[1] herefrom draws the conclusion that the formation of these figures is due to the rapid variation in the potential across the L. G., and does not take place because and when the P. D. has reached a certain value. He considers that this form of discharge is produced when the innermost ends of the lines of force travelling along the electrode A are suddenly stopped: the sharp bends thereby produced on these lines then travel out along them with the velocity of light, and constitute an electromagnetic radiation of the same kind as Roentgen rays.

It is, however, not necessary to introduce new and rather doubtful hypotheses in order to explain the necessity of a very steep rise in the P. D. across the L. G. in order to obtain Lichtenberg figures. We need only consider the circumstances connected with the commencement of a Lichtenberg discharge a little closer. The spark in g (see Fig. 10) starts an electric wave along the wire k_2m. The maximum voltage of this wave is partially reflected at A and the reflected wave travels back along mk_2. The potential at A is the sum of the potential of the incident and of the reflected wave, and if the capacity of A is small, the maximum potential

at A will be almost equal to twice the sparking voltage. In comparing the effect of a stationary voltage across the L. G. with that of an impulsive voltage caused by a spark as in Fig. 10, the former must be about twice the sparking voltage. But a statical voltage however great does not produce Lichtenberg figures. So far Mikola is right. A static voltage in this connection means a voltage which has been raised very slowly. At a certain stage of this charging of the electrode A the intensity of the electric field between A and the plate P reaches a value at which ionization by collision commences. But no disruptive discharge takes place because the ionization current is charging the surface of the insulating plate P and thus automatically keeping the intensity of the electric field between A and P below a certain value, a value too low to produce sparking. Simultaneously with the process of charging of P a diffusion of this charge along the surface of the plate is going on, but the electric field nowhere attains a value sufficiently high to produce disruptive discharges of any kind. It is not before the diffused charge in sufficient quantity has reached the edge of the plate that the electric field there becomes sufficiently intense to produce a spark, which increases in length until it connects A and B. Photographs of such sliding sparks are reproduced in Armstrong's work, and these sparks have been very carefully investigated by Toepler.

The reason why the Lichtenberg figures do not appear with slowly varying potentials is simply that the intensity af the electric field in this case does not attain the necessary high value. With a rapidly varying potential there is, however, a possibility of obtaining sufficiently strong fields because it takes some time to establish the compensating charge on the plate P.

At the edge of the coatings of leyden jars and similar condensers analogous conditions are to be found. If the po-

tential varies slowly, the ionization which takes place at the edge causes the electric charges to be distributed in such a way that the electric field nowhere attains a value high enough to produce strong ionization, and a quasi-stationary state is established, during which a feeble current leaks from one electrode to the other. If the potential changes very rapidly there is not sufficient time for effecting this distribution of the charge, and the field may attain such high values that a figure appears. If the condenser is subjected to high frequency voltages, such LICHTENBERG discharges appear twice every period, and the heat caused hereby will often crack the glass.

As pointed out it is necessary to apply rapidly varying potentials in order to get the necessary intensity of the electric field. On the other hand the P. D. across the L. G. must not be kept too long or with too high a value after the LICHTENBERG discharge has been started. Otherwise, in addition to the first formed, regular LICHTENBERG figure, there will appear other more complicated ones and, if the P. D. is kept on for say about 1.10^{-6} second, a spark generally occurs. In order to obtain pure and simple LICHTENBERG figures the L. G. must be subjected to a very high impulsive voltage of very short duration. And to this very impulsivity the LICHTENBERG figures owe the great importance they undoubtedly have for the study of discharges in gases. They show the effect of a very strong field of extremely short duration. The field may be so strong that it cannot be sustained for say 10^{-6} second without resulting in a disruptive discharge in which most of the effects of the initial or LICHTENBERG state of the discharge would be altogether lost. It seems difficult to imagine any other method by which this initial state of ionization could be investigated — and so easily and conveniently investigated — the LICHTENBERG figures affording an almost instantaneous picture of what is going on during this initial ionization.

The duration of a Lichtenberg discharge is about 1.10^{-8} second as will be shown later on. W. v. Bezold and others working with dust figures state that the origination of these figures takes a comparatively long time. They have probably been led to this mistake by the relatively slow movements which are to be seen in the dust even several minutes after the formation of the figures. These movements are due to electrostatic forces on the dust particles and have nothing to do with the origination of the Lichtenberg figures.

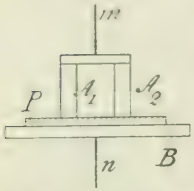


Fig. 11. Lichtenberg Figures from several Parallel Electrodes.

The Lichtenberg figures originate and develop with great regularity and exactness. This is easily shown by placing

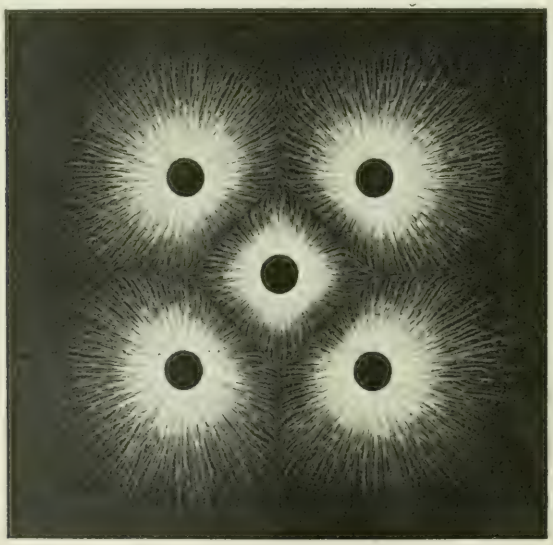


Fig- 12. Positive Figure from five Electrodes. (Air; $p = 760$; $l = 6$; $d_{,,} = 1.3$; $m = 0.8$).

several electrodes connected in parallel on the same plate as indicated in Fig. 11, where the electrodes A_1 and A_2 are connected to a metal plate and rest on the photographic

plate *P*. Separate Lichtenberg figures then start simultaneously from the different electrodes, and the boundary lines between the different figures are very regular, showing the great precision with which the figures originate. Fig. 12 shows a positive and Fig. 13 a negative figure of this kind.

W. v. Bezold and S. Mikola have proved that the shape and the size of the figures are independent of the nature of the electrode, provided only it is a good conductor. This may be easily confirmed by the fact that the electrodes in the Figures 12 and 13 may be made of different metals without thereby in any way altering the shape and size of the combined figure. If on the other hand a very bad conductor is used as electrode, the appearance of the figures is altered as pointed out by W. v. Bezold and S. P. Thompson[1]. These irregular figures have not been included in our investigation.

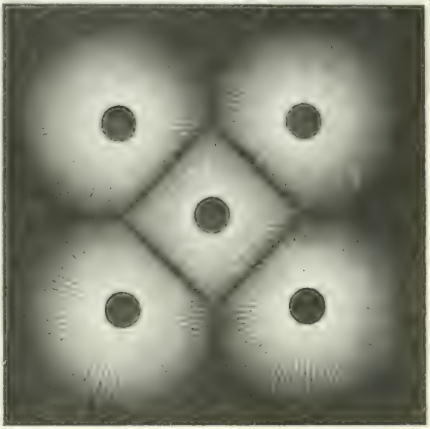


Fig. 13. Negative Figure from five Electrodes. (Air; $p = 760$; $l = 6$; $d_0 = 1.3$; $m = 0.8$).

Even if the metal electrode is put in a shoe of insulating material, for instance ebonite, say 1 millimetre thick, a regular Lichtenberg figure may be formed. The effect of the shoe is a reduction in size of the figure and some retardation in the discharge. In Fig. 14 and Fig. 15 the right electrode is with, the left one without, shoe and both electrodes are connected to the same metal plate (see Fig. 11).

A similar effect is produced by placing a plate of insulating material across the path of the figure as shown in Fig. 16. A

glass plate 0.77 mm. thick was cemented to the sensitive film by means of picein. It is seen that the figure is not cut off by the vertical glass plate but its range is somewhat reduced.

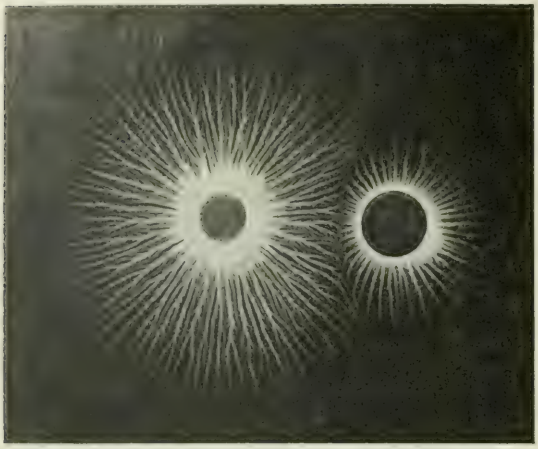


Fig. 14. Positive Figure from two Parallel Brass Electrodes, the Right one with a Shoe of Ebonite, 1 mm. thick. (Air; $p = 760$; $l = 8$; $d_0 = 1.4$; $m = 1$).

G. Quincke explains this behaviour of the Lichtenberg figures by postulating that these figures are due to some specific kind of rays which are able to pass through insulators. A closer study of Fig. 16 does not lend support to Quincke's view: the »rays« outside the plate are not extensions of the inside »rays«, but start from the outer surface of the glass plate and in a direction very nearly normal to this plate. The outside part of the figure is no doubt due to the electric field just outside the glass plate caused by the sudden accumulation of charge on the inner side of this plate.

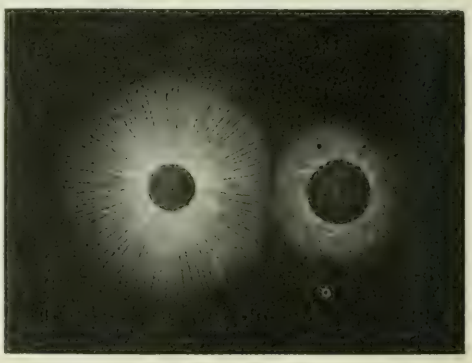


Fig. 15. Negative Figure corresponding to Fig. 14.

The size and shape of the L. F. are to a remarkably high

degree independent of the nature of the insulating plate and of the condition of its surface. Plates of glass, quartz, ebonite, and pitch give exactly the same figures. As shown by E. W. BLAKE (1870)[1] L. F. may also be obtained on pitch which is heated to its melting point. Even on a water surface the regular figures may be observed, as pointed out by E. REITLINGER (1860)[1]. The shape and character of the figures is exactly the same whether the plate is powdered before or after the discharge has taken place. The dust figures and the photographic figures have also the same shape and character, the entire difference being that the dust figures are somewhat coarser and consequently do not show such fine details as the photographic ones.

Fig. 16. Positive Figure. *ab* Screen of *a* 0.77 mm. Glassplate cemented to the Film of the Photographic Plate. (Air; $p = 760$; $l = 5$; $D = 17$; $d_0 = 1.4$; $m = 1$).

If the conductivity of the surface of the insulating plate is too great, the intensity of the electric field along the plate will not attain the necessary high value and no LICHTENBERG figure will appear, but the discharge will take some other form. In as far as the conductivity does not attain such a high value, the LICHTENBERG figures are entirely independent of the state of ionization at the surface of the plate. This has been shown in many ways of which I shall only mention the following.

A spark gap g' was inserted between R_1 and the point a (see Fig. 10), and a condenser C' between the point b and a point between g' and R_1. C' had a greater capacity than C. When the p. d. across g' has reached a sufficiently high value a spark passes in g', the condenser C begins to be charged and a spark passes through g causing a Lichtenberg figure to be formed on the plate P. The spark in g' precedes the Lichtenberg figure by about 1×10^{-6} second. The spark gap g' was placed above and at some distance from the photographic plate, a perforated screen being inserted between them. The distance between the spark and the photographic plate was varied within wide limits; with the greatest distance the blackening of the exposed parts of the plate could barely be seen, while with the shortest distance the exposed spots were completely opaque. In all cases the size, shape, and character of the figures were the same in the exposed and in the unexposed parts of the figures, and no peculiarity was to be seen at the places where the Lichtenberg figures passed from an exposed to an unexposed spot or vice versa.

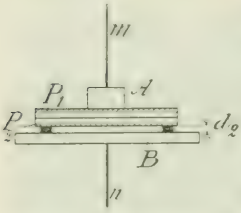


Fig. 17. Arrangement for Primary and Secondary Figures.

Fig. 18. Negative Secondary Figure corresponding to Primary in Fig. 19. *abcd* rectangular Frame of Mica cut between *a* and *d*. Thickness about 0.2 mm.

Other experiments were carried out with ionization pro-

duced by γ-rays from radium enclosed in a platinum tube. The arrangement for the producing of the LICHTENBERG figures was the normal one shown in Fig. 10, and the radium tube was placed on a sheet of ebonite at a distance of from 2 to 6 mm. above the photographic plate. The ebonite plate was 1 mm. thick and had a hole just below the tube. The plate was exposed to the γ-rays for 15 to 60 seconds before the Lichtenberg discharge took place, and the exposed spots were accordingly more or less blackened. Many experiments were made, but it was in no case possible to ascertain any influence whatever of these spots of ionization upon the Lichtenberg figures, whether they were positive or negative.

Fig. 19. Positive Primary Figure corresponding to Secondary in Fig. 18. (Air; $p = 760$; $l = 7$; $D = 24$; $d_0 = 2 \times 1.4$; $m = 0.8$).

Fig. 20. Part of Negative Secondary Figure. The Electrode had a straight Edge and covered the homogeneous Part of the Figure. ($d_2 = 0.2$ mm).

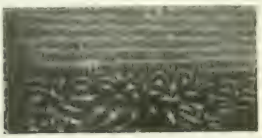


Fig. 21. Part of Positive Secondary Figure starting from below a straight Edge aa of the Upper Electrode ($d_2 = 0.2$ mm)

On the other hand we have also tried to remove all chance

ions from the surface on which the Lichtenberg figure is formed. In order to do this a ring-shaped electrode was placed on the photographic plate concentric with the electrode A (see Fig. 10), and a battery in series with an induction coil was inserted between A and the ring electrode. The E. M. F. of the battery was varied within wide limits and any natural ionization was, no doubt, either completely removed or at least greatly reduced. The discharges took place with the battery inserted, and the Lichtenberg figures thus formed were in no way different from the others.

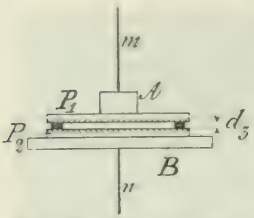


Fig. 22. Arrangement for Tertiary Figures.

It appears from these and other experiments that the Lichtenberg figures within extremely wide limits are independent of the state of ionization at the surface of the plate. These figures are thus in a very high degree independent of the nature of the plate and the mechanical and physical condition of its surface. We shall later on see that size, shape, and character of the Lichtenberg figures depends almost exclusively on the nature and pressure of the surrounding gas.

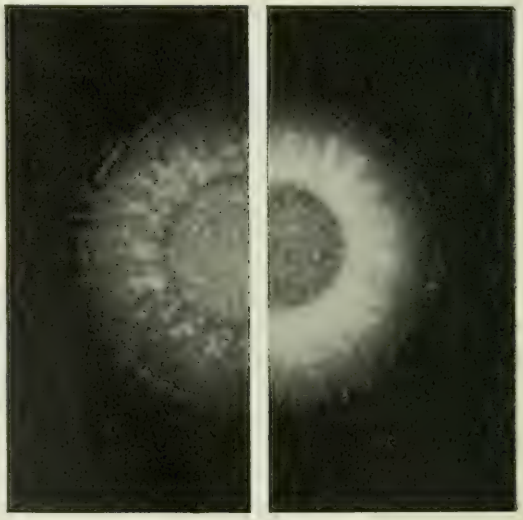

a *b*

Fig. 23. *a* Lower and *b* Upper Tertiary Figure for Negative Discharge. (Air; $p = 760$; $l = 8$; $D = 17.5$; $d_3 = 0.1$; $m = 1$).

2. We have so far only considered figures which start from the small electrode. W. G. Armstrong and H. Stroud

a *b*

Fig. 24. *a* Lower and *b* Upper Tertiary Figure for Negative Discharge. (Air; $p = 760$; $l = 8$; $D = 17.5$; $d_2 = 0.1$; $m = 1$).

(1899)[1] and S. Mikola (1917)[1] have shown that very remarkable figures may be obtained in front of the great electrode B on a sensitive film at a little distance (P_2 Fig. 17). S. Mikola calls these secondary figures and those formed from the electrode A primary Lichtenberg figures. A secondary figure is shown in Fig. 18, while Fig. 19 shows the corresponding primary figure. Parts of secondary figures are also shown in Fig. 20 and 21. We call these secondary figures negative (positive) when the simultaneous primary figure is positive (negative).

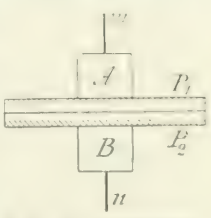


Fig. 25. Arrangement for Simultaneous Positive and Negative Figures.

A third kind of figures are obtained if two photographic plates are placed between the electrodes with the sensitive

films against each other. We call these tertiary figures. If the distance d_3 (see Fig. 22) between the films is small, very remarkable and finely shaped figures may be obtained. Examples of such figures are shown in Figs. 23 and 24. The explanation of these figures will hardly offer any greater difficulty when the problems of the primary and secondary Lichtenberg figures have been solved.

Fig. 26. Positive Figure. (N_2; $p = 760$; $l = 5$; $D = 17.5$; $d_0 = 1.4$; $m = 1$).

If the two electrodes A and B are of approximately the same size (see Fig. 25) there is simultaneously formed two primary figures of opposite polarity, say a positive from A and a negative from B. This observation was made by Lichtenberg.

We have so far only considered the effect of a single impulse. The discharge of the condenser C through the circuit $gmABnb$ will generally, however, be oscillatory (see Fig. 10). The Lichtenberg gap APB

Fig. 27. Negative Figure. (N_2; $p = 760$; $D = 17.5$; $d_0 = 1.4$; $m = 1$).

forms a small condenser of a capacity C''' which increases as the size of the figure starting from A increases. The period T of the oscillation is determined by

$$T = 2\pi \sqrt{L_0 \frac{CC'''}{C + C'''}}$$

where L_0 is the coefficient of selfinduction of the circuit $CagsqbC$ and C the capacity of the condenser C.

The damping of these oscillations depends upon the resistance of the wires, the dielectric losses in the condensers, the loss in the spark gap, but especially upon the losses caused by the shunt R and by the LICHTENBERG discharge itself. In cases where the combined effect of these losses does not give a sufficiently high damping the first impulse will, half a period later, be followed by an impulse of opposite polarity, and this latter impulse will create a new discharge superposed on the previous one. Without the shunt R (see Fig. 10) the damping of a positive discharge at atmospheric pressure will generally be so small that the effect of the succeeding negative impulse is rather great. The inner part of the positive figure is then covered by the following negative discharge as shown in Figs. 12, 16, 19, and 26. It is seen that this negative discharge mainly follows the paths of the preceeding positive one. By

Fig. 28. Negative Figure. ($93\,\%\ N_2 + 1\,\%\ O_2$; $p = 150$; $D = 17.5$; $d = 1.4$; $m = 0.8$).

use of a suitable shunt the negative impulse may be sufficiently reduced; the positive figure then appears pure as in Fig. 6.

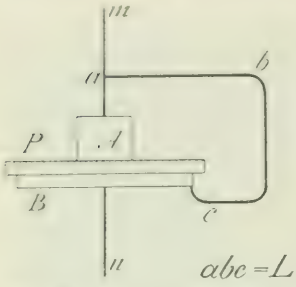


Fig. 29. Arrangement for Oscillating Discharges.

At lower pressure the positive figures will often be pure even if no shunt is used. The negative discharge at atmospheric pressure is generally so highly damped that the succeeding positive impulse is without any appreciable effect; the negative figure therefore generally appears pure as in Figs. 7 and 27. At lower pressures the negative discharge is apparently less damped and the succeeding positive impulse therefore able to effect a positive discharge superposed on the preceeding negative one. Fig. 28 shows a positive discharge of this kind; its appearance is very remarkable, but the further discussion of this question will be taken up later on.

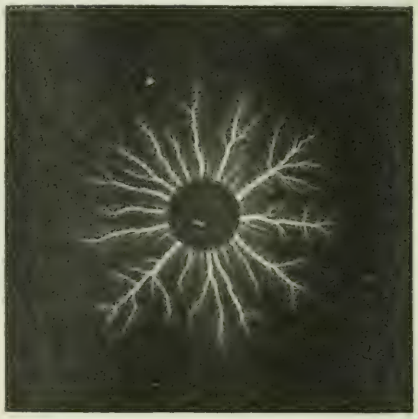


Fig. 30. Oscillating Discharge, first Half-wave Positive.
$L = 133$ cm. (Air: $p = 760$; $l = 10$; $D = 9.5$; $d_n = 1.3$; $m = 1$).

If the L. G. is shunted by a wire *abc* (see Figs. 29 and 10) the period of the circuit *CgmabcnqbC* is increased and the damping reduced so much that an ordinary, slightly damped oscillation is created in this circuit when a spark passes at *g*. In this case each of a number of succeeding half-waves of opposite polarity will cause discharges to take place, and the figure made during the first discharge is overlapped by the

succeeding figures $\frac{I}{}$, and it is rather indifferent whether the first discharge was positive or negative. Fig. 30 shows a "positive" figure of this kind and Fig. 31 a "negative" one, but there is hardly any difference between them. We have not found opportunity to investigate the properties of these figures.

Fig. 31. As Fig. 30, but first Half-wave Negative.

Chapter III.

General Features of the Lichtenberg Figures.

a. Negative Figures.

1. General Character of the Negative Figures. With the exception of some thin dark lines which we shall consider later on, the pure negative figure appears as a white disk with nearly equal brightness over the whole area, except the external boundary though, where the brightness gradually dies away (see Figs. 7, 27, and 28). In all works dealing with LICHTENBERG dust figures the negative figures are only characterized by their external boundaries, being marked by a strong dust ring, generally appearing just outside the negative disk (see Fig. 3). The above mentioned dark lines are so fine that they are unable to manifest themselves clearly with the dust method.

Using the photographic method it is clearly seen that the negative figure is broken up in separate parts by a number

of dark lines (see Figs. 7, 27, and 28). We will call each of these bright parts a negative flow or stream. The width of the negative flows varies in the same figure within wide limits, while the dark lines are very nearly all of the same width. The boundary between the dark lines and the negative streams is, however, not very sharply defined, the transition from the white parts to the dark ones being more or less gradual, and there is an uncertainity of about $\pm$ 0.005 mm. in the determination of the boundary line.

The mean width of the negative flows in Fig. 27 (measured at a distance of 8 mm. from the electrode) is 0.68 mm., the broadest being 1.10 mm. and the narrowest 0.18 mm. wide. In other instances the variation is even greater (see f. inst. Fig. 28). Strongly contrasted with this is the great constancy in the width of the dark lines*.

The mean value of the width of 16 consecutive dark lines in Fig. 27 was 0.095 mm., and the greatest deviation $\pm$ 0.009 mm. The width of the different dark lines is thus at least nearly constant, and for the same line its width is nearly the same over its whole length, with the exception of the part in the neighbourhood of the electrode where the dark lines are sometimes much broader (see f. inst Fig. 28). We shall later on return to this point.

The width of the dark lines is apparently independent of the spark length and of the size of the electrode. To show this we quote in Table 1 some figures obtained in air at atmospheric pressure.

For short spark lengths it is difficult to measure the width of the dark lines. The figures in the table give the limits within which the width was estimated to fall.

The mean value of the width of the negative flows also

* This constancy of the width of the dark lines seems to have escaped the attention of S. Mikola, probably because he preferably used rather thick plates, with which these lines are broader and less regular.

Table 1. Width of Dark Lines in Air
(p = 760 mm. hg).

Length of spark l in mm.		1.	2.	3.	5.	7.	9.
Width of dark lines in mm.	electrode: D — 40 mm.	0.09 0.11	0.09 0.11	0.09 0.11	0.092	0.10	0.092
	electrode: J point	0.09—0.11				0.10	0.091

seems to be independent of the spark length, in other words, the number of negative flows is nearly independent of the spark length.

The width of the dark lines depends also very little on the nature of the gas, as shown by the following figures.

Table 2.

		Mean Value of Width of Dark Lines	Negative Streams
Air	p = 760 mm. hg	0.095 mm.	0.68 mm.
N_2	—	0.095 -	0.68 -
H_2	—	0.100 -	0.58 -
CO_2 (from flask)	—	0.11 -	1.25 -
O_2 (—)	—	0.18 -	0.50 -

With the exception of oxygen the width of the dark lines is practically the same for all gases investigated. Also in other respects oxygen behaves differently from air, nitrogen, hydrogen and carbon dioxide. The average width of the negative flows is also nearly the same with the exception of carbon dioxide for which gas it is nearly twice as great as for the other four gases.

In Fig. 32 are shown some enlarged photographs* of parts of negative figures in different gases. It is seen that there is no great difference between figures in nitrogen (Fig. 32 a), air (h), hydrogen (d), and carbon dioxide (f). While the lines are straight in the three first mentioned gases, they are, however, somewhat bent in carbon dioxide. In oxygen (e) the figures are not so regular as in the other gases.

* The width of the dark lines has been measured directly on the Lichtenberg plates. On copies the dark lines will often appear broader or thinner according to circumstances. Fig. 32 is therefore not to be used for a measurement of the width of the dark lines.

The width of the dark lines and the flows increases with decreasing pressure, this increase being especially pro-

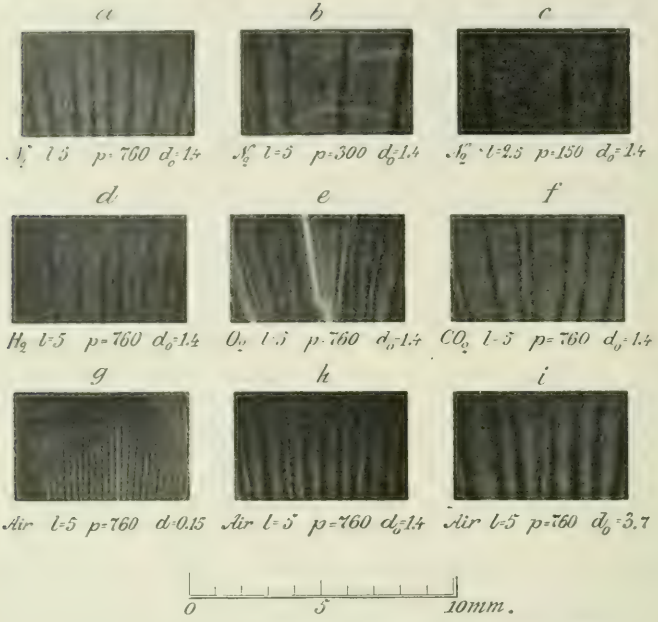


Fig. 32. Parts of Negative Figures in various Gases and at various Pressures.

nounced in case of the flows as shown in the following table.

Table 3. Width of Dark Lines and Negative Flows for Different Pressures.

Gas: — Nitrogen (from steel flask, 93 % N_2 + 7 % O_2).

Pressure	760	300	150	75 mm. hg.
Width of dark lines	0.095	0.154	0.173	0.25—0.30 mm
Average width of negative flows.	0.68	0.93	1.6	2.8 mm.
Maximum — — ..	1.10	4.5	12.0	11.0 -
Minimum — — ..	0.18	0.3	1.4	1.0 -

The influence of varying pressure in the case of nitrogen is shown in Fig. 32 a, b, c.

The width of the dark lines and the average width of the negative flows decreases with decreasing thickness of the photographic plate as shown in the following table.

Table 4. Width of Dark Lines and Negative Flows for Different Thicknesses of Plate.

Thickness d_0 of plate P (see Fig. 10)...	0.15	1.4	3.7 mm.
Width of dark lines	0.055	0.10	0.25 mm.
Average width of negative flows.....	0.18	0.68	0.82 -

This feature is illustrated by Fig. 32 g,h,i. When d_0 is small both the dark lines and the negative flows are very narrow. The greater the value of d_0 the greater is also the width of the dark lines while there seems to be a limit value of the average width of the negative flows. With great value of d_0 the constancy of the width of the dark lines is not so pronounced and the whole figure becomes less regular.

On very thin plates the dark lines have a tendency to be bent but are otherwise very regular.

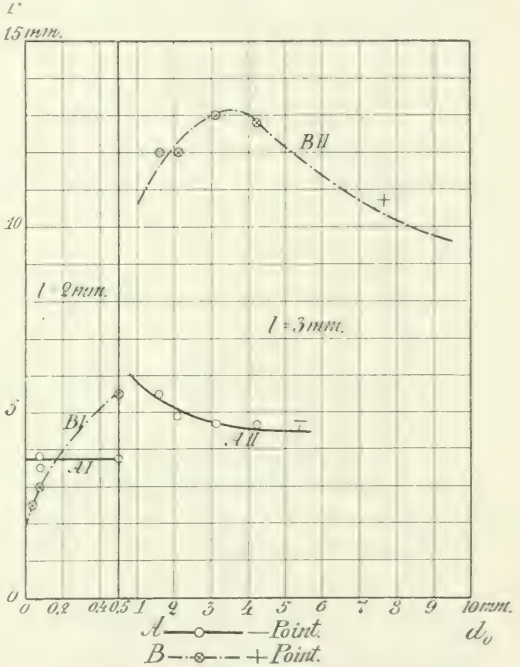


Fig. 33. Effect of Thickness of Plate (d_0) on the Range (r) of Dust Figures.

2. Size or Range of the Negative Figures. The size may be measured in different ways: as the size we shall

take the range or the length r of the negative flow reckoned from the electrode to the outermost end. It is to be expected that the size will be dependent upon a good many things. We shall in the following investigate the influence of some of the most important of these factors.

W. v. Bezold (1871)[4] proved that the dielectric constant of the plate P (see Fig. 10) has little or no influence

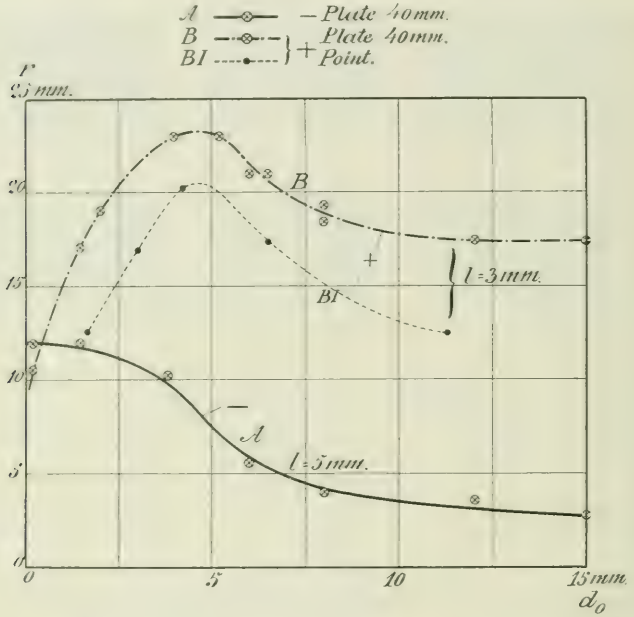


Fig. 34. Relation between Range and Thickness of Plate for Photographic Figures.

on the size of the figure, and our experiments, as far as they go, are in agreement herewith.

The thickness d_0 of the plate is of little importance so long as the plate is thin, but for thicker plates there is a marked decrease in size with increasing thickness. This is evident from Fig. 33 which shows the results of W. v. Bezold's measurement for dust figures, and Fig. 34, containing some of our results for photographic Lichtenberg figures. For

very great values of d_0 the range very slowly approaches the value of r corresponding to $d = \infty$.

The influence of the spark length was investigated by W. v. Bezold (1871)[4], S. Mikola (1917) and others. Bezold's

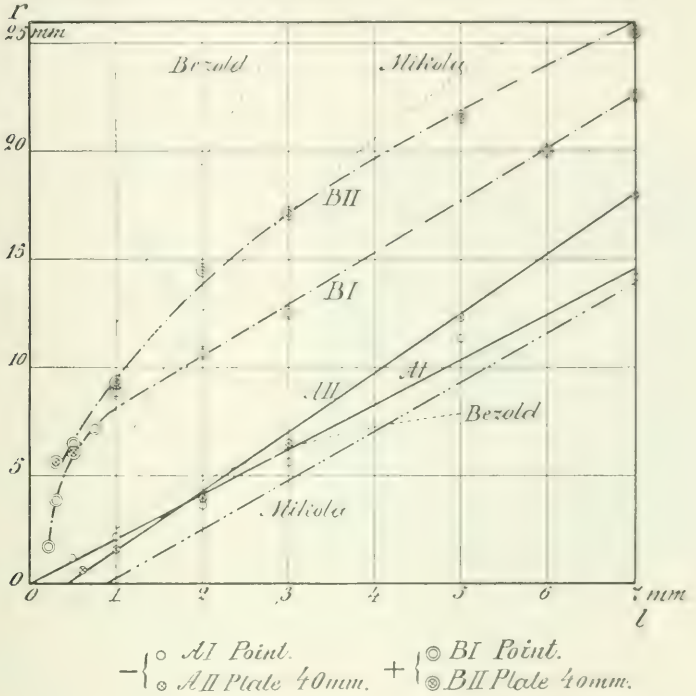


Fig. 35. Effect of Spark Length (l) on the Range (r) of Positive and Negative Figures. (Air; $p = 760$; Bezold's values are for Dust Figures, the others refer to Photographic Figures. $d_0 = 1.4$ in A and B-curves, by Mikola about 3 to 4 mm. D is about 20 mm. by Mikola).

and Mikola's results are shown in the lower part of Fig. 35 which also contains the results of our measurements. Both Mikola's and our own measurements give a linear relation between spark length and size, while v. Bezold's curve is bent with the concavity against the l-axis. v. Bezold's results refer to dust figures, and the size of negative dust

figures is generally taken as the radius of the dust ring enclosing the negative figure. Such rings do not appear in the photographic Lichtenberg figures, and it is therefore difficult to compare the size of these two kinds of figures. It ought to be mentioned, however, that at lower pressure the (l, r)-curves for photographic figures become bent in the same way as v. Bezold's curve.

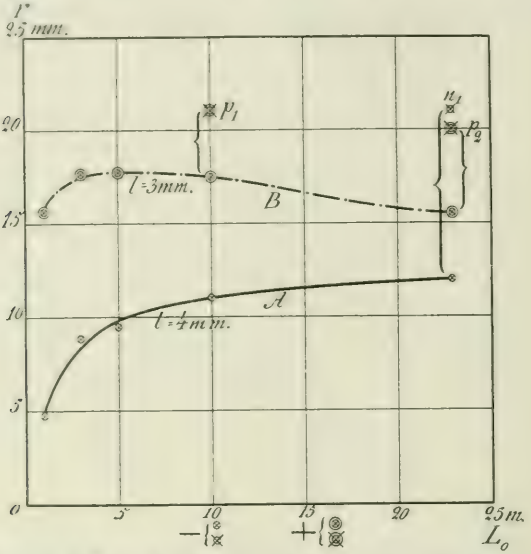


Fig. 36. Effect of Duration of Impulse on the Range of Positive and Negative Photographic Figures.

For point-electrode the (l, r)-line seems to pass through the origin (AI in Fig. 35), while the (l, r)-lines for greater electrodes starts from the l-axis to the right of the origin (AII), and the more so the greater the diameter of the electrode and the thickness of the plate is. These results are in complete agreement with the investigations of M. Toepler[1].

Another point to be noted is that the angle, which the (l, r)-line makes with the l-axis, increases with increasing size of the electrode, being smallest for a point-electrode. S. Mikola generally uses much thicker plates than we do, and

his electrode seems to have had a diameter of about 20 mms., intermediate between our point-electrode (*AI*) and plate-electrode (*AII*), which had a diameter of 40 mms. Considering all these points it appears from Fig. 35 that the agreement between MIKOLA's measurements and ours is very good.

Effect of duration of the impulse on the size of the negative figure. In order to investigate this point we have altered the lengths of the wires k_2s and bq (Fig. 10) keeping all other circumstances as far as possible constant. In Fig. 36 we have plotted the value of r as a function of the length L_0 of each of the wires k_2s and bq. For short wires (up to about 10 metres) r is very nearly proportional to the square root of L_0, for longer wires the increase of r is very slow. But here a new phenomenon sets in, consisting in the formation of fan shaped extensions outside or nearly outside the range of the normal figure (see Fig. 37). The greatest lengths of these are in Fig. 36 marked n_1. This form of discharge is very similar to that caused by too high tension and both are closely connected with the sliding sparks investigated by M. TOEPLER.

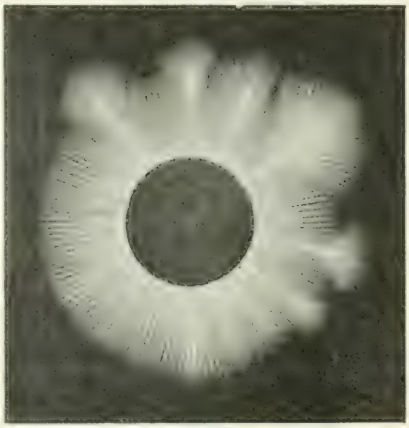


Fig. 37. Negative Figure. (Wire $k_2s = bq = 23$ m., see Fig. 10. (Air; $p = 760$; $l = 4$; $D = 17.5$; $d_0 = 1.4$; $m = 1$).

Effect of gas pressure on the range. W. v. BEZOLD (1871)[4] found that

$$p \cdot r = \text{constant},$$

while S. MIKOLA (1917) expresses the results of his measurements in the empirical formula:

$$r = \frac{r_0}{(p+k)^{3/2}},$$

r_0 and k being constants.

The full curve in Fig. 38 shows the results of our measurements and in the same figure curves are drawn corresponding to Bezold's and Mikola's formulae. The constant in the first is chosen so that Bezold's formula agrees with our

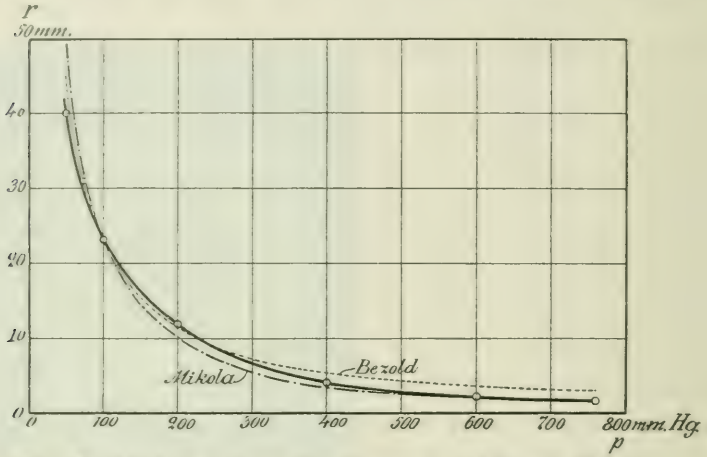


Fig. 38. Relation between Gas Pressure and Range of the Negative Figures. (Air; $l = 2$; $D = 10$; $d_0 = 1.4$).

value of r for $p = 100$ mm. hg., while r_0 and k in Mikola's formula are given such values that his curve agrees with ours for $p = 100$ and $p = 600$ mm. hg.

The differences between the three curves are not great, and the measurements cannot be made sufficiently accurate to determine with certainty which of the two curves is the best representative of our experiments. There is, however, hardly any doubt that the product $p \cdot r$ increases with decreasing pressure.

The dependence of the range on the nature of the gas has not yet been sufficiently investigated. We shall therefore only quote the results of a few provisional measurements.

Table 5. Range of Negative Figures in Various Gases.
($l = 5$ mm.; $p = 760$ mm. hg.).

Gas:	Range:
Air	13.0 mm.
Nitrogen from steel flask (93 % N_2 + 7 % O_2)	13.0 -
Hydrogen	13.5 -
Oxygen	8.5 -
Carbon dioxide —	10.0 -

b. Positive Figures.

1. General Character of the Positive Figures. The positive figures will later on be subjected to a more detailed investigation, we shall therefore at present only consider their general appearance.

The positive figures consist of sharply defined stems or trunks with short, well defined branches or offshoots, see Figs. 6, 14, 16, and 19. The appearance of the figures, and especially the ramification, depends on the nature of the gas, and we shall later on return to this point: for the present we shall only deal with some general features of positive figures in atmospheric air or in nitrogen.

Effect of gas pressure on the appearance of the figures. It has been found that the number of branches per centimetre of trunks is proportional to the pressure. To illustrate this point some of our results are quoted in Table 6.

Table 6. Effect of Gas Pressure on the Number of Branches.
Nitrogen from steel flask (93 % $N_2 + 7$ % O_2).

Pressure p mm. hg.	Number N of branches on 1 cm. of trunk	$100 \frac{N}{p}$
760	7.7	1.0
300	3.0	1.0
150	1.14	0.76
75	0.64	0.85
34	0.36	1.1
	Mean value..	0.94

The values of N quoted in the table are mean values for at least 10 different trunks, and there is, and necessarily must be, a rather great uncertainty in the determination of N. The figures in Table 6, however, strongly support the view that the average number of branches per centimetre of trunk is proportional to the pressure.

We have further found that the product of gas pressure and width of trunks is constant. This relation, however, only holds good at the free ends of the trunks; close to the electrode, where the different trunks cannot find sufficient space to develop, this relation does not hold good and cannot be expected to do so. The width of the trunks generally decreases from the electrode outwards, and the width ought to be measured in corresponding points. As such we have taken points whose distance from the top of the trunks is inversely proportional to the gas pressure. The results of such a series of measurements are quoted in the following table.

Table 7. Effect of Gas Pressure on the Width of the Trunks. Nitrogen from steel flask (93 % N_2 + 7 % O_2).

Pressure p mm. hg.	Width of trunks t mm.	Distance from test point to top of trunk mm.	$p \cdot t$
760	0.12	0.5	91
300	0.29	1.3	87
150	0.59	2.6	89
75	1.42	5.2	106
34	3.60	11.0	119
		Mean value..	98

In order to illustrate this point we have also taken a series of microphotographs of the top end of trunks in the same gas but at different pressures, making the magnification proportional

to the pressure. Fig. 39 shows such a series of microphotographs. It appears from Table 7 and Fig. 39 that the product of gas pressure and width of trunks or branches is very nearly constant in the interval from atmospheric pressure down to about 75 mm. hg. For pressures below 75 mm. hg. the width of the trunks is greater than according to this rule.

2. The range of the positive figures is mainly dependent upon the same physical constants as the range of the

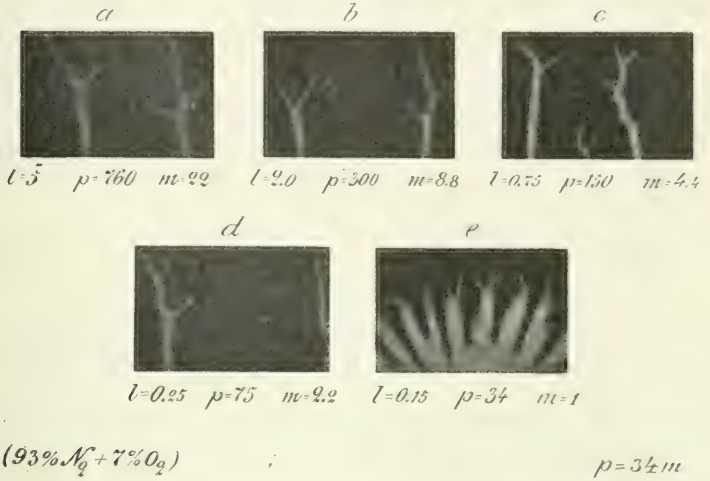


Fig. 39. Microphotographs of Top Ends of Trunks, the Magnification being equal to $\frac{p}{34}$.

negative figures but the influences of some of these constants show very characteristical differences in the two cases. The range r is, as shown by W. v. Bezold (1871)[4], independent of the value of the dielectric constant for isotropic plates. For crystalline plates the range may be different in different directions, a fact first discovered by E. Wiedemann (1849)[1]. We shall, however, in this paper confine ourselves to the discussion of isotropic plates.

The range depends very much on the thickness of the plate. W. v. Bezold's results for dust figures at atmospheric

pressure are indicated in Fig. 33, while Fig. 34 shows some of our measurements for photographic Lichtenberg figures. An example of a (d_0,r)-curve at lower pressure is shown in Fig. 40. While the range of the negative figures attains its maximum value for very small values of d_0 (see Fig. 33 and 34), the range of the positive figure on the contrary is very small for small values of d_0, and attains large values for greater values of d_0. At atmospheric pressure the range is maximum

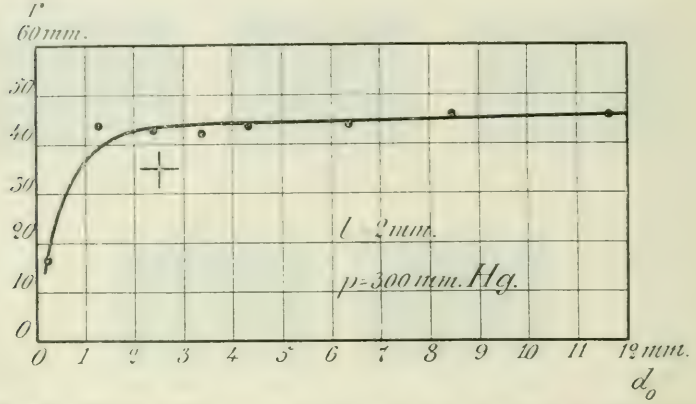


Fig. 40. Effect of Thickness of Plate on the Range of the Positive Figure. (Air; $p = 300$; $l = 2$; $d_0 = 1.4$).

for d_0 about 5 mm.; at lower pressure the range seems to be maximum for $d_0 = \infty$ (see Fig. 40.).

The relation between range and length of spark for air at atmospheric pressure is shown in Fig. 35. W. v. Bezold's measurements refer to dust figures, S. Mikola's and ours to photographic figures. The agreement between the three sets of measurements is not very good. The rather great ranges found by W. v. Bezold are probably due to the fact that his voltages varied too rapidly, the sparking voltages thereby attaining too high values. The difference between S. Mikola's and our measurements is — partially at least — due to difference in the thicknesses of the plates, by Mikola about

3 or 4 mm. in our experiments about 1.4 mm. For small spark lengths the character of the (l,r)-curves differs very much for positive and negative figures. While the (l,r)-curves for negative figures approximate straight lines, which for point electrodes apparently start from the origin, the corresponding curves for positive figures all start from some points of the positive l-axis and in a direction approximately normal to this axis; this is even true for point electrodes. For greater spark lengths the curves bend towards the l-axis and become approximately straight and parallel to the corresponding lines for negative figures.

S. Mikola gives the following formulae for the range of the positive and negative figures

$$r = a_1 \sqrt{V - V_0} \quad \text{for positive figures} \qquad (a)$$

and

$$r = a_2 (V - V_0) \quad \text{for negative figures.} \qquad (b)$$

V being the actual spark potential and V_0 the smallest P. D. capable of producing a figure.

According to Mikola V_0 has the same value in (a) and (b), that is to say that the positive and negative (l,r)-curves start from the same point. This is, however, as we have seen, only true in special cases. With point electrodes the negative (l,r)-curve always seems to start from the origin while the positive curve starts from a positive point of the l-axis. The following experiment is also in accordance with this view. A point electrode suddenly connected to a P. D. of 440 volts gave small but well defined negative Lichtenberg figures at atmospheric pressure. Of a positive figure no trace was obtained even with 730 volts, the largest constant P. D. at our disposal. The formulae (a) and (b) are thus no doubt only approximate ones and can only be used within certain limits, and V_0 will in general have different values in (a) and (b).

The effect of the duration of the impulse on

the range was tested in the same way as the similar question for negative figures, and the results are plotted in Fig. 36. The range of the positive figures seems to be rather independent of the duration of the impulse, while for negative figures the range is approximately proportional to this duration. A positive figure of normal size and character appears when the P. D. across the L. G. has reached a certain value even if the P. D. is only kept on during an extremely short time.

Fig. 41. Positive Figure. (Wire $k_2 s = bq = 23$ m; Air; $p = 760$; $l = 3$; $D = 17.5$; $d_0 = 1.4$; $m = 1$).

If the P. D. is applied during a relatively long time, a new discharge takes place, the range of which is indicated by points marked p_1 and p_2 in Fig. 36. In so far there is a close analogy between the behaviour of the positive and negative figures. But while the negative fanshaped discharges seem to start from the ends of individual small sparks (see Fig. 37), the second positive discharge seems to have exactly the same character as the first one (see Fig. 41). The only difference between the first and second discharge seems to be that the trunks of the last are confined to the free spaces between the trunks of the first discharge. The trunks of the second discharge are therefore comparatively narrow in the neighbourhood of the electrode and expand as soon as they find sufficient space to do so. (Some of the details mentioned have been lost in the reproduction of Figs. 37 and 40).

W. v. Bezold (1871)[1] and S. Mikola (1917)[1] investigated how the range of the positive figures depends upon the pressure in the gas.

v. Bezold found the following formula

$$r = \frac{a_1}{p},$$

while S. Mikola found that

$$r = \frac{a_2}{(p + k)^{\kappa}}$$

was in better agreement with his measurements. a_1, a_2, and k are constants.

One of our series of measurements is plotted in Fig. 42. It does not agree with any of the above formulae: but with suitable values of the constants the discrepancies are only small in both cases. Both formulae are to be considered as empirical and, as v. Bezold's only contains one arbitrary constant and Mikola's two, it would be natural to prefer the first of the two formulae, at least until further evidence is available.

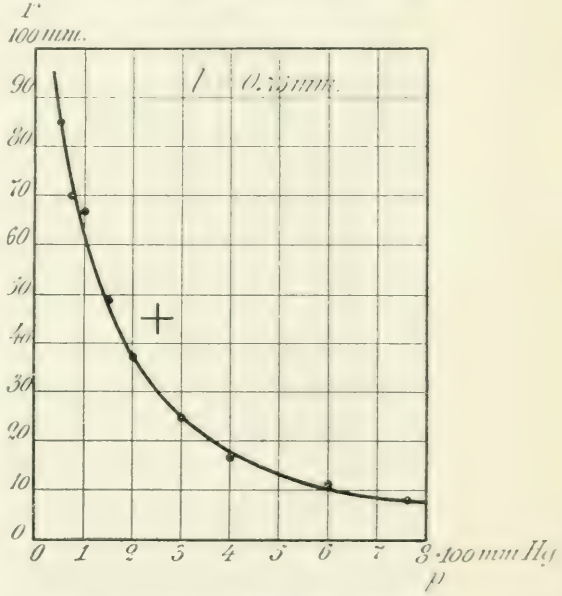


Fig. 42. Relation between Gas Pressure and Range of Positive Figure. (Air; $l = 0.75$; $d_0 = 1.4$).

The range depends also upon the nature of the gas, but we have not yet made any definite measurements. The following table contains some of our provisional results.

Table 8. Ranges of Positive Figures in Various Gases.
($l = 5$ mm.; $p = 760$ mm. hg.).

Gas:	Range:
Air	23 mm.
Nitrogen from steel flask ($93\,\%\,N_2 + 7\,\%\,O_2$)	23 -
Hydrogen —	28 -
Oxygen — (the positive figure is very faint)	20 -
Carbon dioxide —	11 -

c. Secondary Figures.

1. General Features. These figures have been observed by W. G. Armstrong and H. Stroud (1899, plates III and IV of Supplement), and reproductions of very fine specimens of them are to be found in S. Mikola's paper (1917). The secondary figures start on the plate P_2 (see Fig.17) a little outside the edge of the upper electrode A, and continue for some distance outwards. The negative figures consist of a series of soft, hazy lines, while in the positive ones the lines are more sharply defined, and from each line a great number of sharp offshoots project outwards, almost reaching the next line (see Fig. 20 and 21). The distance between consecutive lines increases with increasing distance from the edge of the upper electrode and with increasing distance between the lower plate P_2 and the electrode B (see Fig. 17). Below the upper electrode the plate P_2 shows a rather uniform light, while the outermost part of the negative secondary figure shows a tendency to disintegrate into round, hazy spots (see Figs. 18 and 20), and the positive figure into sharply defined but very irregular spots (see Fig. 21).

S. Mikola states that the secondary figure always forms a system of lines orthogonal to the discharge lines of the simultaneous primary figure. This is, however, not always true, as an inspection of Figs. 18 and 19 will prove. Fig. 18 shows a secondary and Fig. 19 the simultaneous primary figure. The plate P_2 rested on a rectangular frame *abcd* of mica which had no influence whatever on the primary figure (Fig.

19) but caused very marked alterations in the lines of the secondary figure (Fig. 18). A comparison between the two figures shows that the two sets of lines are not always orthogonal to each other, but it shows also that there is some tendency towards this orthogonality.

Chapter IV.

Velocity of the Positive and Negative Lichtenberg Discharge.

1. Method of Measurement. For the elucidation of the origination of these figures it is of great importance to

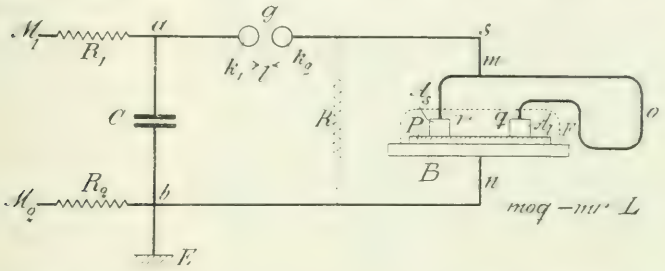


Fig. 43. Circuit Connections in Velocity Measurements.

determine the manner in which they attain their final shape and size. The figures may possibly originate in either of two ways: They may almost at once attain their final shape and size while the intensity increases during the time it takes to form the figure: or the figures may spread out from the electrode attaining, more or less, the final intensity as far as the discharge has reached while there is no alteration outside the instantaneous boundary of the figure. In the latter case the velocity of the spreading out becomes of great interest, and if this velocity can be determined, it is thereby proved that the figures originate by spreading out from the electrodes.

In the following we shall describe a method for the measure-

ments of this velocity, together with the results of a number of such measurements under different conditions and for different gases.

The main principles of the measurements are indicated in Figs. 43 and 44, of which the first shows the diagram of connections and the second the form and the position of the two upper electrodes used in the measurements. When a spark passes through g, an electric wave starts herefrom and travels from k_2 along the wire leading to m. Here it parts in two separate waves, one running along the wire mr to the electrode A_s and the other along moq to the electrode A_l. The velocity of the wave fronts will very nearly be equal to the velocity of light $v = 3 \times 10^{10}$, and if the wire moq is L cm. longer than mr, the wave travelling along moq will reach A_l τ seconds later than the other wave reaches A_s, where $\tau = \frac{L}{v}$.

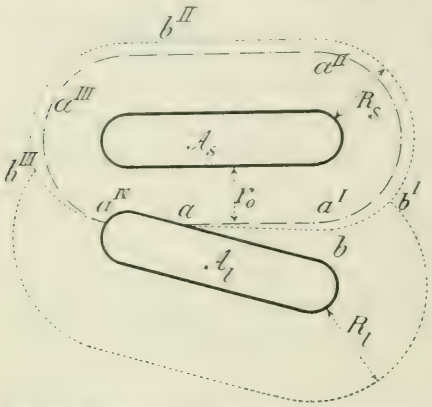


Fig. 44. Form and Position of Eleotrodes in Velocity Measurements.

Both electrodes being alike, their potentials will increase in the same manner, the only difference being that the potential of A_l lags τ seconds behind that of A_s. The discharge will therefor start τ seconds later from A_l than from A_s, and if the discharge travels a distance r_0 cm. from A_s before the electric wave reaches A_l, the mean velocity u of the discharge is determined by

$$u = \frac{r_0}{\tau} = \frac{r_0}{L} v = \frac{r_0}{L} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec.}$$

It is of great importance to chose the shape, size, and positions of A_s and A_l in such a manner that the value of r_0 may

be determined without ambiguity. Electrodes of the form shown in Fig. 44, and placed as indicated, have proved to answer very well and have been used in almost all our experiments.

The electrodes are placed in such a way that the shortest distance between them is slightly less than r_0. The discharge from A_s will then have reached A_l at the moment the electric wave through the wire mpq reaches A_l. The boundary of the discharge from A_s at this moment is in Fig. 44 indicated by $aa^{\mathrm{I}}\ a^{\mathrm{II}}\ a^{\mathrm{III}}\ a^{\mathrm{IV}}$. A discharge then starts from A_l while at the same time the discharge from A_s pushes on further outward. The result hereof is, that the two discharges meet in a line abb_1 passing through the point a. A part, ab, of this line is nearly straight. The behaviour of the discharges at the meeting line is different under different conditions: In positive figures at atmospheric pressure both discharges push beyond the meeting line, the offshoots from one side making their way for some distance into the free spaces on the other side and vice versa. An example hereof is shown in Fig. 45. In this case the meeting line is not very sharp and cannot be determined with any great accuracy. At lower pressure there is either no trespassing

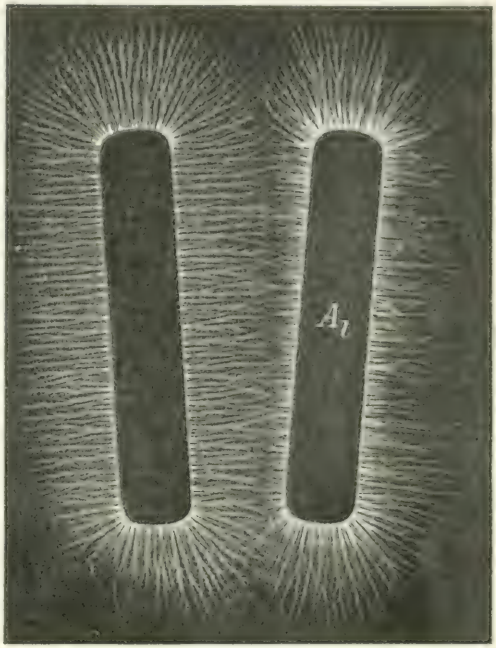


Fig. 45. Positive Velocity Figure. $L = 10$ m. (Air; $p = 300$; $l = 2.5$; $d_0 = 1.4$; $m = 0.8$).

at all or at least only very little, and the meeting line is accordingly very well defined. Examples of such figures are shown in Fig. 46—49. For negative discharges the meeting line is rather well marked at atmospheric pressure (see Fig. 50) while at lower pressures it often becomes less sharp.

As mentioned above the meeting line starts from the point a on A_l (see Fig. 44) reached by the discharge from A_s at the moment the electric impulse reaches the electrode A_l. The first part, ab, is in most cases nearly a straight line making only a small angle with the edge of A_s. That this is so, is easily understood. Before the electric impulse reaches A_l, the electric force in the space between A_s and A_l is due to the charge on A_s and on the area covered by the electric figure which surrounds A_s. As soon as the electric impulse reaches A_l, the electric force exerted by the charge on A_l at points between A_l and aa^1 will predominate over the force due to the charge on A_s and its figure. As we shall see later on, the velocity increases with increasing force and the figure starting from A_l will therefore spread with greater velocity than that with which the figure belonging to A_s progresses further from the line aa^1.

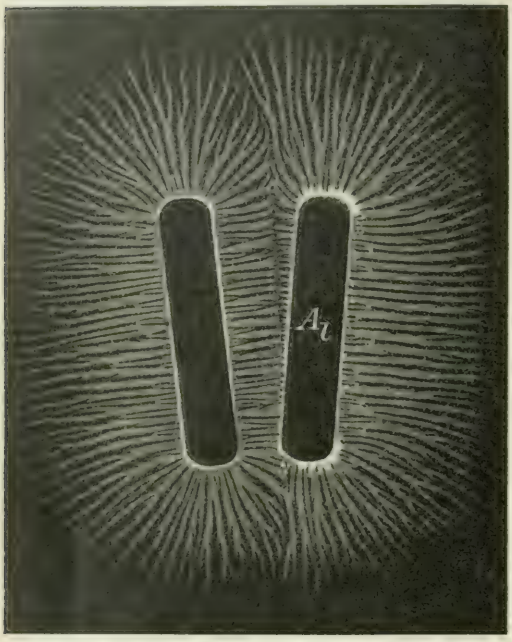


Fig. 46. Positive Velocity Figure. $L = 6$ m. (Air; $p = 300$; $l = 1$; $d_0 = 1.4$; $m = 0.8$).

We have until now supposed the front of the waves travelling along the wires *mr* and *moq* (Fig. 43) to be so steep that the rise in potential at the wave front could be considered as instantaneous. The wave front is, however, in general not so steep, and we will have to consider what difference it makes that the potential of A_s and A_l increases gradually instead of instantaneously. The result of this gradual rise in potential of A_s is that the discharge does not start immediately when the wave reaches A_s but a little later when the potential has attained the necessary value. There will, however, be the same retardation at the electrode A_l, and the measurement of the velocity is so far not affected. But another effect of the gradual rise of potential ought to be considered. During the short interval from the moment the wave front just reaches A_l to the moment the discharge starts from A_l the electric field due to the charge on A_l tends to reduce the

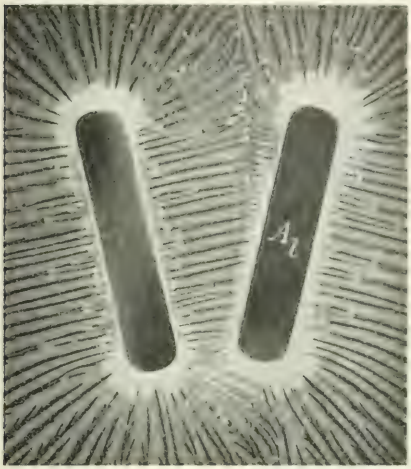


Fig. 47. Part of Positive Velocity Figure. $L = 6$ m. (Air; $p = 300$; $l = 2.5$; $d_0 = 1.4$; $m = 0.8$).

Fig. 48. Part of Positive Velocity Figure. $L = 6$ m. (Air; $p = 150$; $l = 2.8$; $d = 1.4$; $m = 0.8$).

velocity of the discharge from A_s. The result hereof is that the velocity as measured comes out a little too small.

Another possible source of error may conveniently be discussed here. If the discharge does not start immediately when the potential reaches the necessary value but is retarded a certain time τ', this retardation will be the same at A_s and A_l and will therefore only affect the measurements by reducing the velocity of the discharge from A_s during the interval τ'. The measured velocity will therefore in this case be too small. It ought to be remarked, however, that we have no indications whatever of such a retardation.

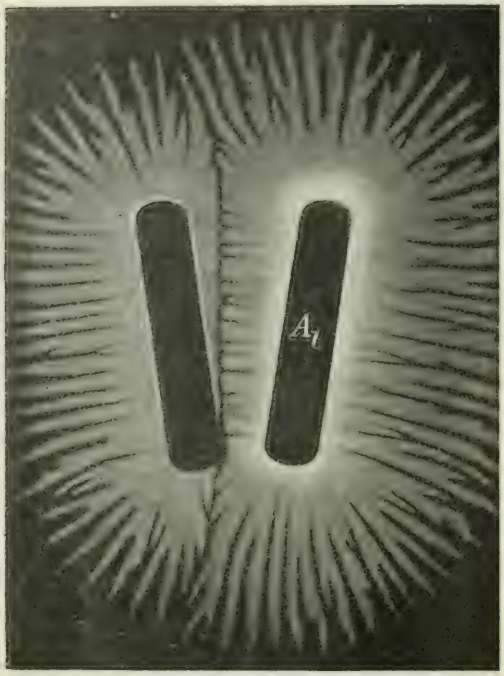


Fig. 49. Reversed Positive Velocity Figure. $L = 6$ m. (Air; $p = 75$; $l = 0.25$; $d_0 = 1.4$; $m = 0.81$.

A slowly rising wave front may influence the velocity measurements in another way. If the wire *mr* (Fig. 43) is short compared with the increasing frontal part of the wave, the increase of voltage by reflection at A_s will not attain its normal maximum value, while this will be the case at the electrode A_l, the wire *moq* being considerably longer than *mr*. The maximum voltage in this case is therefore greater at A_l than at A_s. The result hereof is that the velocity measured is too small and that the final range R_1

from A_l is greater than the range R_s from A_s (see Figs. 44, 46, and 50).

If the maximum voltage attainable by reflection from the end of the long wire *moq* is but little more than just sufficient to start the discharge, the above mentioned effect of a rather short wire *mr* may result in a — at least at first sight — rather strange phenomenon: When the wave for the first time reaches A_s the voltage does not attain such a value that a discharge takes place from A_s. At A_l, on the other hand, the voltage becomes sufficiently high and a discharge starts from this electrode. The wave reflected from A_l then travels back along *qom* and in the mean time the spark at *g* is extinguished. The wire msk_2 is in reality rather short, and the increase of voltage by reflection at A_l is now sufficient to start a discharge from A_s. The result hereof is a velocity figure exactly similar to the ordinary ones, with the sole exception that the rôles of A_s and A_l have changed. An example of such a velocity figure is shown in Fig. 49. In accordance with the explanation given the insertion of a longer wire between *m* and A_s does away with this irregularity.

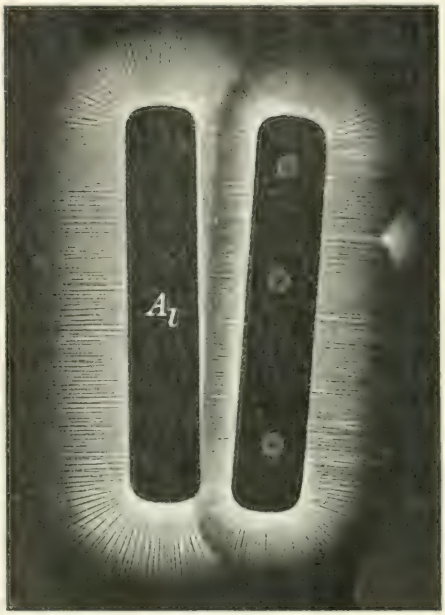


Fig. 50. Negative Velocity Figure used in the Measurement of Spark Retardation, compare Ch. VII, Fig. 72. (A_l on left Electrode should be A_2; $l_1 = 6$; $l_2 = 0.2$; no Ionization of g_2).

2. Results of the Velocity Measurements. A great

number of velocity measurements have been carried out in order to ascertain the effect of spark length, gas pressure, thickness of plate, and nature of the gas on the velocity.

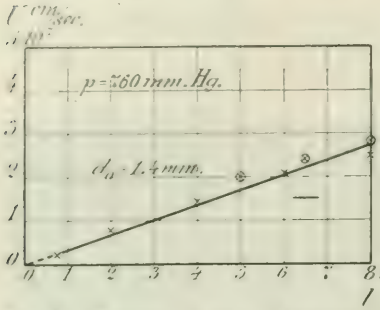


Fig. 51. Relation between Velocity U and Spark Length l for Negative Figures. (Air; $p = 760$; $d_0 = 1.4$).

Velocity of negative discharge. At atmospheric pressure the velocity U is nearly proportional to the spark length l (see Fig. 51) and the (l, U)-curve seems to pass through the origin. With a 3 mm. spark the velocity is about 1×10^7 cm/sec. At lower pressure the (l, U)-curve still starts from the origin but it is bent with the concavity against the l-axis (see the lower curves in Figs. 52 and 57).

The effect of pressure on the velocity is seen from Fig. 53. The velocity increases rapidly with decreasing pressure. As shown in the figure the experimental values fit in between the curves $U \cdot \sqrt{p}$ = constant and $U \cdot p$ = constant. The last mentioned seems to give the best approximation.

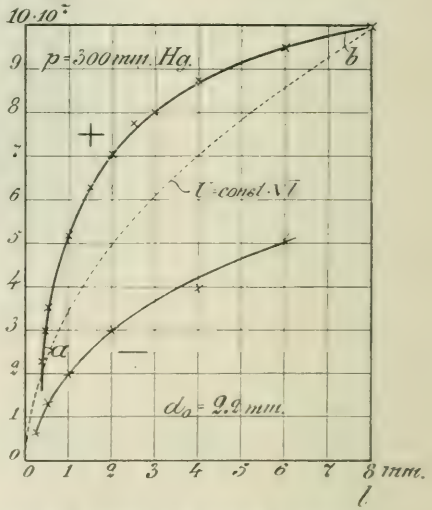


Fig. 52. Effect of Spark Length on the Positive and Negative Velocity (Air; $p = 300$; $d_0 = 2.2$).

The relation between velocity and thickness of the plate is at atmospheric pressure shown in Fig. 54. For lower pressure the velocity does not decrease so rapidly with increasing

value of d_0. In all cases the velocity seems to be greatest for very small values of d_0.

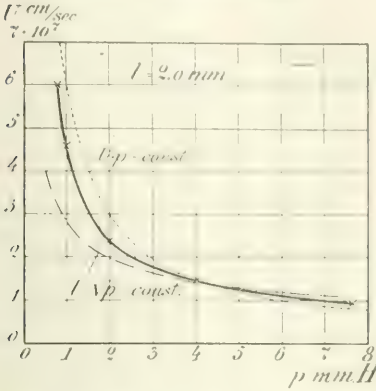


Fig. 53. Effect of Pressure on the Negative Velocity. (Air; $l=2$; $d_0=1.4$).

We may summarize the main results as follows:

1. The (l,U)-curves start from the origin.
2. The (p,U)-curves are approximately hyperbolae giving very great values for the velocity at small pressures.
3. The velocity is greatest with very thin plates.

There is a very close analogy between the dependency of the velocity upon the constants l, p, and d_0 and the dependency of the range upon the same constants. In order to illustrate this anology we have in Fig. 55 shown two sets of curves, the upper one giving the relations between range and p, d_0, and l, the lower one the corresponding curves for the velocity.

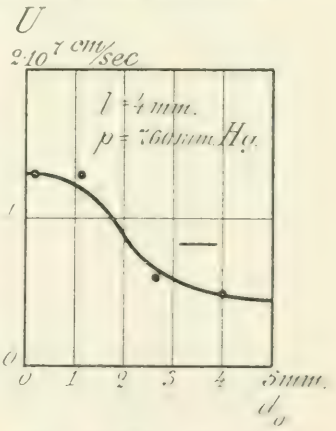


Fig. 54. Effect of Thickness of Plate on the Negative Velocity. (Air; $p = 760$; $l = 4$).

The negative velocity is very nearly the same in nitrogen and in air. For other gases measurements have not yet been made.

Velocity of the positive discharge. In air at atmospheric pressure and for spark lengths between 1.5 and 8 mm. the velocity is nearly proportional to the square root of the spark length, (see Fig. 56). At small spark lengths the velocity is, however, much smaller than according to this rule and the

velocity seems to be zero for a spark length of about .5 mm. This agrees well with the fact that no positive figure is formed

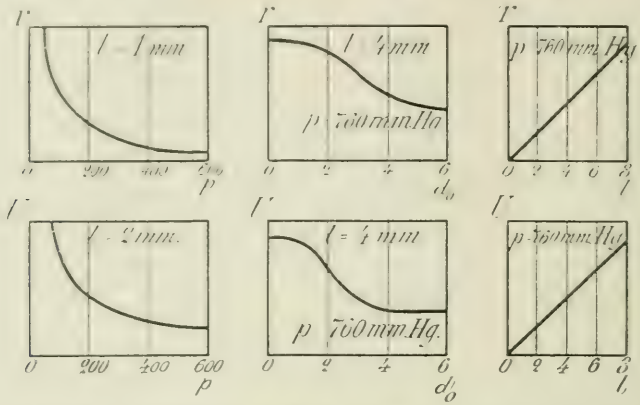


Fig. 55. Comparison between Range r and Velocity U for Negative Figures.

unless the spark length exceeds a certain value. Fig. 52 shows a (l, U)-curve corresponding to a pressure of 300 mm. hg. and Fig. 57 a similar curve for $p = 150$ mm. hg. In all three cases the general shape of the curves is the same and they all seem to start with zero velocity at some definite spark length l', where l' is roughly proportional to the pressure.

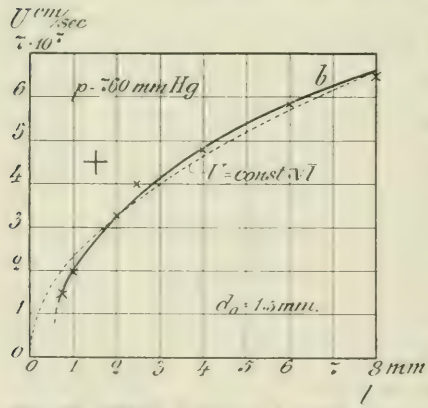


Fig. 56. Effect of Spark Length on the Positive Velocity. (Air; $p = 760$; $d_o = 1.3$).

The relation between velocity and gas pressure is shown in Fig. 58. The velocity increases with decreasing pressure but seems to attain a definite value for very small pressures, a value which does not differ appreciably from the value for $p = 100$ mm. hg. (Fig. 58 contains only measurements

down to $p = 50$ mm. hg.; later measurements have been carried out down to $p = 20$ mm. hg. where the velocity was found to be about 5.2×10^7 cm/sec in very good agreement with the results recorded in Fig. 58).

The relation between velocity and thickness of plate is shown in Fig. 59 for a pressure of 300 mm. hg. and a spark length of 2 mm. At atmospheric pressure the (d_0, U)-curve has a similar shape; the measurements have been carried out, however, at the lower pressure, which gives a better determination of the velocity. The characteristic feature of the (d_0, U)-curve is the relatively very small values of U for small values of d_0. It seems as if U converges to zero together with d_0. The velocity curve has besides a rather marked maximum for values of d_0 about 2 to 3 mm. For great values of d_0 the velocity becomes rather small.

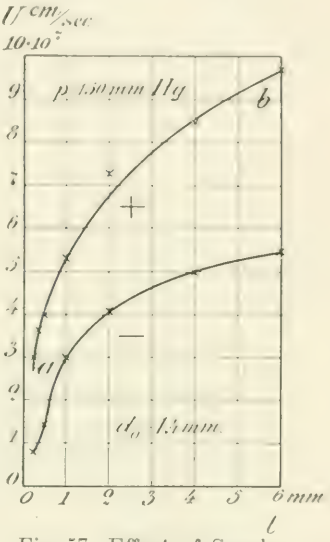


Fig. 57. Effect of Spark Length on the Positive and Negative Velocity. (Air: $p = 150$; $d_0 = 1.4$).

An examination of the different sets of measurements shows that the velocity depends upon the ratio of the pressure to the spark length, but not on these two constants separately. This relation is illustrated by the figures in Table 9, giving the results of a series of measurements in which the rate $\frac{p}{l}$ has a value of about 300. The mean value of U is 4.1×10^7 cm/sec, the highest being 4.5×10^7 and the lowest 3.8×10^7 cm/sec, that is a deviation of about ± 10 per cent from the mean value.

We may summarize the main results of our measurements of the positive velocity as follows:

Table 9. Positive Velocity in Air. p/l about 300.

Length of Spark l mm.	Air Pressure p mm. hg.	r_0 mm.	L mm.	$U = \frac{r_0}{L} \cdot 3 \times 10^{10}$ cm/sec
0.14	40	7.6	6000	3.8×10^7
0.25	75	7.8	6000	3.9 -
0.5	150	7.8	6000	3.9 -
0.5	150	8.4	6000	4.2 -
0.5	150	24.0	16000	4.5 -
1.0	300	9.0	6000	4.5 -
1.0	300	8.4	6000	4.2 -
2.5	760	8.2	6000	4.1 -
			Mean value..	4.1×10^7

1. The (l,U)-curves do not start from the origin, the velocity being zero until the spark length has attained a certain value which increases with increasing pressure.
2. For very small pressures the velocity converges to a limiting value, which is not very different from the value corresponding to $p = 100$ mm. Hg.
3. The (d_0,U)-curves seem to start from the origin and the velocity has a maximum value for d_0 between 2 and 3 mms.
4. $U = F\left(\frac{p}{l}\right)$.

For negative figures we found a very close analogy between range and velocity in their dependency upon the constants l, p, and d_0. This analogy is, for the positive figures, violated in one important point: the (p,r)-curves and (p,U)-curves having an essentially different shape. This is the greatest difference, but the (d_0,r)-curves and the (d_0,U)-curves also show marked differences (see Fig. 60).

The positive velocity in different gases has not yet been

sufficiently investigated. We have in Table 10 quoted a few quite preliminary results.

Table 10. Positive Velocities in various Gases.

Spark Length mm.	Pressure mm. hg.	Gas	U cm/sec.
4.0	760	Air	4.8×10^7
—	—	H_2	4.5 -
0.5	150	Air	4.2 -
—	—	N_2	3.0 -
—	—	H_2	3.9 -

3. Preliminary Discussion of the Results.

The negative velocity. We have seen that the negative figures spread out from the electrode and it is therefore prob-

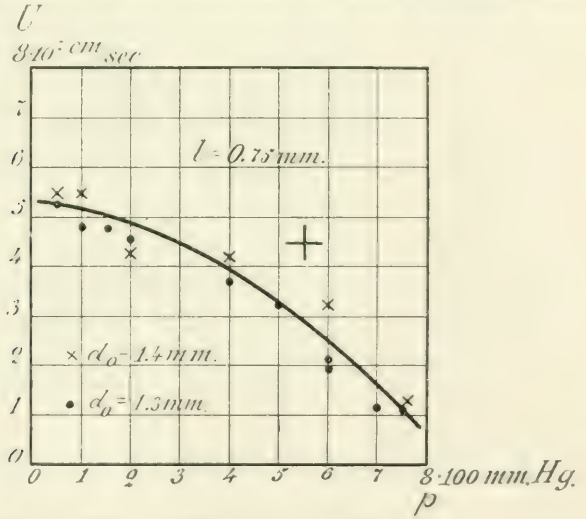


Fig. 58. Effect of Pressure on the Positive Velocity. (Air; $l = 0.75$)

able that these figures are due to electrons moving from the electrode outward under the influence of the electric field

each causing ionization by collision along its path. For the velocity of an electron moving in air under an electric force E the velocity U is determined by*)

$$U = \sqrt{2.04 \times 10^{-2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{E}{p}}, \qquad \text{(a)}$$

where E and e are in *e. s. u.* Putting $\frac{e}{m} = 5.3 \times 10^{17}$ and measuring E in volt per centimetre, this formula becomes

$$U = 6 \times 10^6 \sqrt{\frac{E}{p}} \cdot (\text{cm/sec.}). \qquad \text{(b)}$$

By the deduction of this formula it has been assumed that the velocity of an electron in the direction of the electric

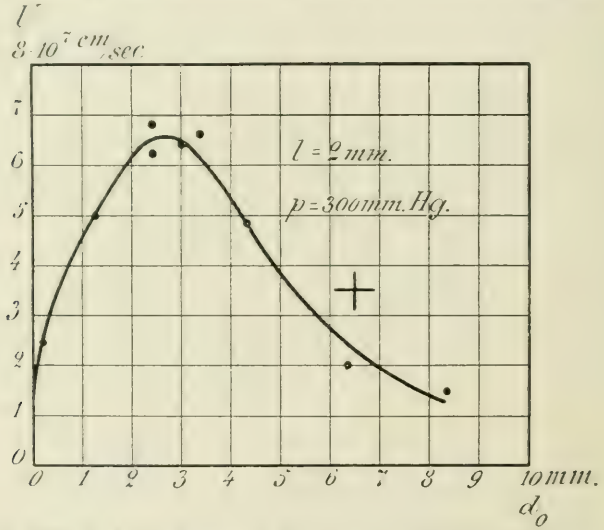


Fig. 59. Effect of Thickness of Plate on the Positive Velocity. (Air; $p = 300$; $l = 2.0$).

force greatly exceeds its velocity of agitation. These two velocities are, however, in this case approximately equal, and the above formula therefore gives too great values of U. We may write

* J. S. Townsend: Electricity in Gases. p. 343. (Oxford 1915).

$$U = \mu \cdot 6 \times 10^6 \sqrt{\frac{E}{p}}, \qquad (c)$$

where μ is a coefficient which is less than unity.

If we put $p = 760$ and $U = 2 \times 10^7$ cm/sec., corresponding to a spark length of about 6 mm. (see Fig. 51), the electric

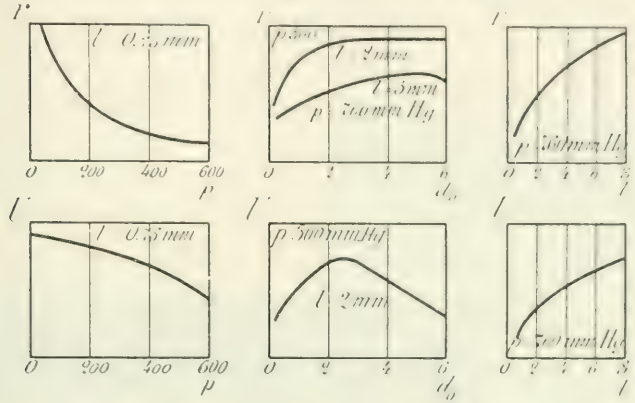


Fig. 60. Comparison of Range r and Velocity U for Positive Figures.

force is, according to formula (*c*), $E = \frac{1}{\mu^2}\, 8450$ volts per centimetre.

This value is, no doubt, of the right order of magnitude. According to formula (*c*) the velocity should be proportional to the square root of the electric force and inversely proportional to the square root of the pressure. At lower pressure the velocity is nearly proportional to the square root of the spark length (see Figs. 52 and 57) while at atmospheric pressure there seems to be a straight line relation between U and l (see Fig. 51). With varying pressure the values of U fall between the values determined by $U \cdot \sqrt{p} =$ constant and by $U \cdot p =$ constant (see Fig. 53).

In view of the complicated nature of the phenomenon and in consideration of the fact that the coefficient μ depends on the ratio $\frac{E}{p}$ the above facts must be said to agree fairly well

with the supposition that the negative figures are due to electrons moving from the electrode outwards. A closer investigation of this question can, however, not be taken up with advantage before a detailed theory of the origination of these figures has been established.

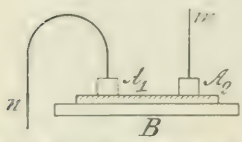


Fig. 61. Wire m and n connected to m and n in Fig. 10.

The positive velocity. If the positive figures are due to positive ions moving outwards from the electrodes, one should expect the positive velocity to be much smaller than the negative one. If, on the other hand, the positive figures as the negative are due to the movement of electrons, which in this case are drawn inwards to the electrode, it would be reasonable to expect about the same velocity for positive and negative figures and especially that the general character of the relations between the velocity and the constants l, p, and d_0 would be the same in both cases. Neither of these assumptions agree with the experimental results referred to in section 2. The positive velocity is in general found to be about 2 to 3 times greater than the negative, and the dependence of the velocities upon l, p, and d_0 shows principal differences for positive and negative figures.

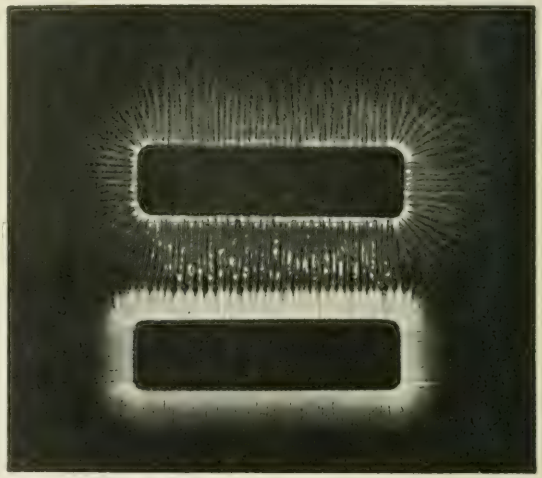


Fig. 62. Positive-Negative Figure.
(Air: $p = 760$; $l = 5$; $d_0 = 1.4$; $m = 1$).

We shall not here take up the discussion of the origination of the positive figure, we have only stated the above mentioned difficulties in order to point out the desirability of some control of our velocity measurements. One way of doing this is as follows: Two equal electrodes A_1 and A_2 were placed on the film of the photographic plate (see Fig. 61), A_1 connected to the wire n (see Fig. 10) and A_2 to m, while the electrode B was insulated by being placed on an ebonite stand. The two small and equal capacities A_2-plate-B and B-plate-A_1 are thus in series in the discharge circuit and will at the moment the discharge starts be subjected to the same voltage. For positive discharges the figure at A_2 will be positive and the A_1-figure negative, and for negative discharges the polarity of the figures will be reversed, but apart from this change in polarity the two pairs of figures are identical.

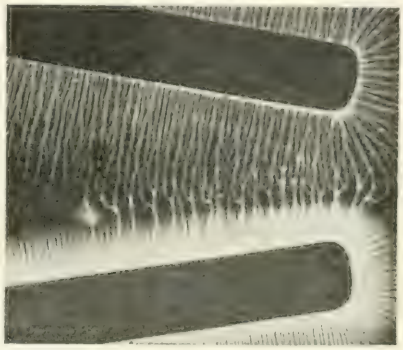


Fig. 63. Part of Positive-Negative Figure. (Air; $p = 760$; $l = 9$; $d_0 = 1.4$; $m = 0{,}8$).

Fig. 62 shows such a pair of figures, the two electrodes being parallel to each other. In the space between the electrodes neither the positive nor the negative figure has attained its final extension, the two figures having met each other before they were completed. In the space, where they meet, the two figures are connected by a third kind of discharge which we shall call the neutral discharge. This neutral discharge consists of a number of lines or bands of different broadness and with a soft or foggy appearance. They all form extensions of the positive trunks but differ from these by having no branches and by their foggy appearance. (These differences

are very clearly seen on the original photographs but have partly been lost in the reproduction. These neutral discharges show some other peculiarities, but we must defer the description hereof to a later occassion). Supposing the two figures start simultaneously the ratio of the distances from the electrodes to the neutral discharge will be equal to the ratio of their velocities. It will generally be more convenient to place the two electrodes at a small angle with each other, the velocity-ratio may then be measured at different points (see Fig. 63). There may be some uncertainty in measuring these distances and this method therefore only gives an approximate value of the velocity-ratio. The results obtained in this way agree, however, fairly well with those obtained with the former method as will be seen from the following table containing some of our measurements.

Table 11. Ratio of Positive and Negative Velocities Determined by Means of Simultaneous Figures.

Spark Length mm.	Pressure mm. hg.	$r_{pos.}$ mm.	$r_{neg.}$ mm.	$\frac{U_{pos.}}{U_{neg.}}$	Remarks
9.0	760	15.0	6.4	2.35	$d_0 = 2.8$ mm.
9.0	—	14.0	8.0	1.75	$d_0 = 1.3$ -
7.0	—	14.4	6.6	2.18	
5.0	—	11.0	4.5	2.45	
3.0	—	10.0	2.5	4.0	d_0 about 1.4 mm.
3.0	400	20.0	5.6	3.6	
2.0	—	18.0	3.7	4.9	
2.0	300	17.5	5.3	3.3	

Another question of some importance is whether the velocity along the surface of the plate is greater than the velocity of a sudden discharge in free air. In order to test this point we have made the following experiments: One of the electrodes in Fig. 12 was removed to a distance of 1 to 2 mm. from the plate, the other electrodes resting directly thereon.

The boundary lines between the figure around the elevated electrode and the figures from the other electrodes were thereby displaced somewhat toward the elevated electrode, but not appreciably more than what was to be expected on account of the greater distance. Even if this method does not allow anything like an exact comparison between the velocity in free air and along a plate, the experiment nevertheless indicates that there is no very great difference between the two velocities.

Chapter V.

Preliminary Theory of the Lichtenberg Figures.

1. Theory of the Negative Figures. In Chapter IV. 3. we supposed the negative figures to be due to ionization by collision produced by electrons moving outwards from the electrode. We shall now develop this working theory a little more and try to explain some of the characteristic features of the negative figures by means of it.

The very steep rise in potential caused by the electric impulse arriving at and being reflected from the electrode produces such a strong electric field in the neighbourhood of the electrode that ionization by collision sets in. This initial ionization will generally go on along the whole circumference of the electrode but with greater intensity at some points than at others. From those favourite points the negative discharge, carried by the swiftly moving electrons, will spread rapidly over the adjoining parts of the plate and thereby automatically reduce the electric force in the adjacent points at the edge of the electrode to such an extent that ionization by collision ceases to take place at these points. In this manner we get the negative discharge broken up in a number of separate flows starting from points at the edge of the electrode and distributed more or less at random along it. This question

is best illustrated by photographs taken at rather low pressure (see Fig. 28) where the distances between the starting points are greater than at higher pressure.

At some distance from the electrode the different flows have spread to such an extent that they cover the whole circumference with the exception of the thin black parting lines which we shall consider a little later. The exterior boundary of the figure will then be a circle — we suppose the electrode to be circular — the radius of which increases until the figure has attained its final size. We will now, for the sake of simplicity, suppose that the ionization is so intense in the already formed part of the figure that the drop of potential from the electrode to the front part of the figure may be neglected. In this case the density of the electric charge will be the same over the entire covered area and equal to

$$-q' = V \cdot \frac{\varepsilon}{4\pi d_0}, \qquad \text{(a)}$$

where V is the P. D. between the electrodes A and B, ε the dielectric constant of the plate and d_0 the thickness of same in centimetres. A corresponding surface density equal to $+q'$, is found on the electrode B. The free charge on the two surfaces will, however, only have a density of $-q$ and $+q$, where

$$q = \frac{V}{4\pi d_0}. \qquad \text{(b)}$$

The electric force at the edge of the figure depends on the free negative charge on the electrode A and on the developed part of the figure and the free positive charge on the electrode B. If A is not too great and if we only consider points in considerable distances from A, we may as a first approximation neglect the influence of the charge on A and only take account of the homogeneous circular charge distribution of intensity $-q$ on the surface of the plate and the corresponding charge distribution $+q$ on B. We may further

simplify our considerations by supposing that the thickness of the plate is very much smaller than the range of the figure. In this case the electric force at the edge of the figure will approximately be the same as if the figure was infinite with

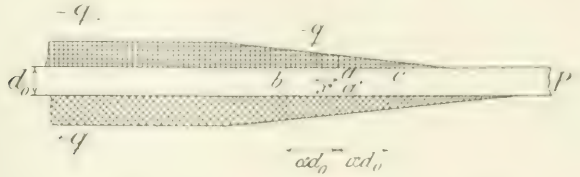


Fig. 64. Sketch of Distribution of Charge at the Edge of a Negative Figure.

a straight edge. Fig. 64 represents a cross section of such a straight edge and shows schematically the two charge distributions.

As the electric force only depends upon the free charges and as these are independent of the dielectric constant of the plate, the forces which are active in the formation of the figure and consequently also the size of the figure are independent of this constant, a result proved experimentally by W. v. Bezold.

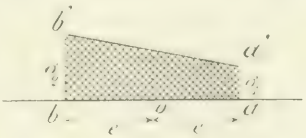


Fig. 65.

In Fig. 65 *ab* represents the cross section of a long rectilinear strip with a surface density of free electricity equal to σ_2 at b and to σ_1 at a and varying linearly from a to b. The electric force at a point o in the middle of the strip has a component in the direction oa equal to $4\,l \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2\,l} = -4\,l\frac{d\sigma}{dl}$, where $2\,l$ is the width of the strip and $\frac{d\sigma}{dl}$ the gradient of the charge density. We shall now consider the conditions at the edge of a figure while this figure is increasing in size due to the edge moving outwards from the electrode (see Fig. 64). The plate P rests upon the large plane metal electrode B (see Fig. 10); the horizontal component of the electric force at f. inst. the

point a' on the lower surface of P is therefore very small and may be neglected. At the point a on the upper surface of P and just opposite a' there will, however, be a considerable horizontal component, E. The effect of such parts of the charge being at a distance from aa', which is great compared with the thickness of the plate, will very nearly be the same in these two points, and the horizontal component in a must therefore mainly be due to the charges in the neighbourhood of that point, say, to the charges on the strip bc, the width of the strip being equal to $2\alpha d_0$ where the coefficient α is considerably greater than unity, say equal to 2. If the plate is so thin that the variation in the charge can be considered as linear over the distance bc, the horizontal component will be

$$E = \mu d_0 \frac{dq}{dx}. \qquad \text{(c)}$$

where $\frac{dq}{dx}$ is the gradient of the charge density on the upper surface of P, while μ is a coefficient, which is independent of d_0. The value of q in the homogeneous part of the figure inside the edge is inversely proportional to d_0 and we may reasonably suppose the same to be the case within the edge where the density is variable. If this is so, the product $d_0 \frac{dq}{dx}$ will be independent of d_0. As the size of the figure must be determined by the intensity of the force at the edge of the figure, our theory therefore leads to the conclusion that the size with thin plates is independent of their thinness, a result which is in complete agreement with our experiments (see Fig. 33 and 34). For greater values of d_0 the distance bc in Fig. 64 becomes so great that the charge does not even approximately vary linearly between these points. The result hereof will evidently be that E diminishes. According to this theory we may therefore expect that the range decreases with increasing thickness of the plate, slowly at first with thin plates but more rapidly with thicker ones until the dist-

ance bc becomes so great as to be comparable to the range of the figures. In this case our suppositions do not apply any longer, but it is easily seen that the range will approach a certain limit when d_0 becomes very great. All these deductions agree with the experimental results.

The diffusion of the electrons along the surface of the plate must also depend on the horizontal component of the electric force. We may therefore expect that the velocity will

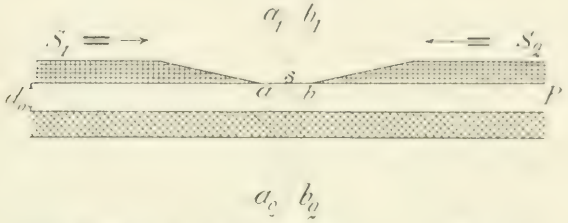


Fig. 66. Sketch of Cross Section of a Dark Line.

depend on the thickness of the plate in a similar manner as the range, a result also borne out by the experiments (see Figs. 34, 54, and 55).

We shall now consider the formation of the dark lines. The negative flow from a starting point at the edge of the electrode spreads outwards on the surface of the plate. The velocity is greatest in the radial direction but a sidewards spreading out — due to the mutual repulsion of the charge in the flow — also takes place. This lateral movement continues until the adjoining flow — moving in the opposite direction — is met. Fig. 66 is a sketch of two such flows, S_1 moving to the right and S_2 to the left. At the point s halfway between S_1 and S_2 the horizontal component E of the force is necessarily always zero, and no ionization by collision will take place there. At points to the right and left of s, E will be different from zero and varying with the time, the maximum value of E increasing with increasing distance from s. At two points

a and b, this maximum value is just sufficient to produce ionization, while between a and b no ionization will take place. The charge will diffuse over the whole surface, but no photographic impression is made between a and b, a—b thus being a cross section of a dark line. A little consideration shows that the distance between a and b, i. e. the width of the dark lines, will be very small when d_0 is very small and will increase with increasing value of d_0. This conclusion agrees with the experimental facts referred to in Chapter III.

The present theory also leads to the conclusion that the range ought to be proportional to the duration of the impulse. This is, to a certain extent, in agreement with the experiments described in Chapter III. a. and illustrated by the Figs. 36 and 37. When the voltage is kept on too long, more complicated forms of discharges appear, but we shall not at present enter into any further discussion of this point..

The present theory is certainly only a preliminary and approximative one. It does not take into account the P. D. which no doubt exists between the electrode and a point of the figure just inside the boundary region, and it does not say anything about the distribution of charge within this region. Besides, some of the approximations made are not very good. But crude as the theory is, it gives a fairly satisfactory explanation of the origination of the negative figure and of its qualities, and all the experimental facts seem to agree with our fundamental hypothesis that the negative figures are due to electrons moving outwards from the electrode and causing ionization along their path.

2. Theory of the Positive Figure. By a careful examination of all the experimental data we have collected about the positive figures, we have been led to the conclusion that these figures are due to positive particles moving outwards from the electrode. There are, however, some rather great difficulties in the way of the acceptance of this view. Some

of these difficulties have been removed while others are still outstanding. The whole question is, however, so important and its discussion will occupy so much space that it must be deferred to a later paper, where some other peculiarities of the positive discharge will also be discussed.

3. Theory of the Secondary Figure. In the sketch, Fig. 67, A and B denote as usual the electrodes, P the photographic plate with the film downwards. The line a_0ab represents diagrammatically a momentary distribution of the

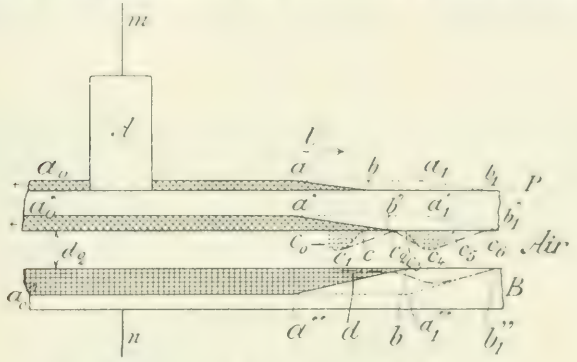


Fig. 67. Sketch of Formation of a Negative Secondary Figure.

free charge in the positive figure spreading out from A. $a_0'a'b'$ shows the corresponding induced charge at the lower surface of P, while $a_0''a''b$ represents the negative charge on the electrode B. During the formation of the primary positive figure the free charge at the upper surface of P and the induced charge on its lower surface move outwards with the velocity U of the positive discharge. If the distance between P and B is very small, so small that no considerable ionization takes place between them, the charge on B will spread in a similar manner, and no secondary figure appears. The plate P in this case, when developed, shows a more or less homogeneous blackening over the whole area below the positive figure while the intensity outside the boundary of this figure gradually

dies away. This effect on the film is due to the feeble ionization taking place in the layer of air between the plate and B.

If the distance between P and B is somewhat greater, but on the other hand not too great, say up to about 1 mm., the ionization taking place in the layer of air between P and B gives rise to certain complications, and a secondary figure generally appears. We shall now consider this process a little closer. At a certain moment the charge distribution may be as indicated in Fig. 67. The vertical component of the electric force at c_2 will then be very small while to the left of c_2 this component will have values which increase with increasing distance from c_2. At some point c this vertical force may be just great enough to give ionization by collision. The intensity of this ionization will rapidly increase if we go further to the left of the point c, and will result in a negative charge c_0c_1c being deposited on P. This charge produces a rather strong horizontal component of the electric field at c, resulting in a diffusion — generally combined with ionization — of the charge towards c_2. The new charge distribution may be represented by the line c_1c_2. In the meantime the front of the charge on the surface of P has reached the position a_1b_1, and the induced charge at the lower surface of P the position $a_1'b_1'$. The charge on the electrode B will not now be represented by the line $a_0''a_1''b_1''$ but rather by the dotted line shown between d and b_1'', and the vertical component of the electric force in the space between P and B will attain its greatest value somewhere in the neighbourhood of the point c_4. This force will cause a new ionization by collision between B and P, resulting in a negative charge $c_3c_4c_5$ being deposited on P. This charge will again diffuse especially towards c_6. And so on. For the explanation of the positive secondary figure it is only necessary to reverse the sign of all charges.

It follows from this explanation that the lines of the negative secondary figures should have the same soft and foggy

appearance which characterises the boundary of the negative figure. On the outer side of the lines of the positive secondary figures we may, on the other hand, expect to find offshoots of a positive character being due to lateral diffusion of the accumulated positive charges. The secondary lines will evi-

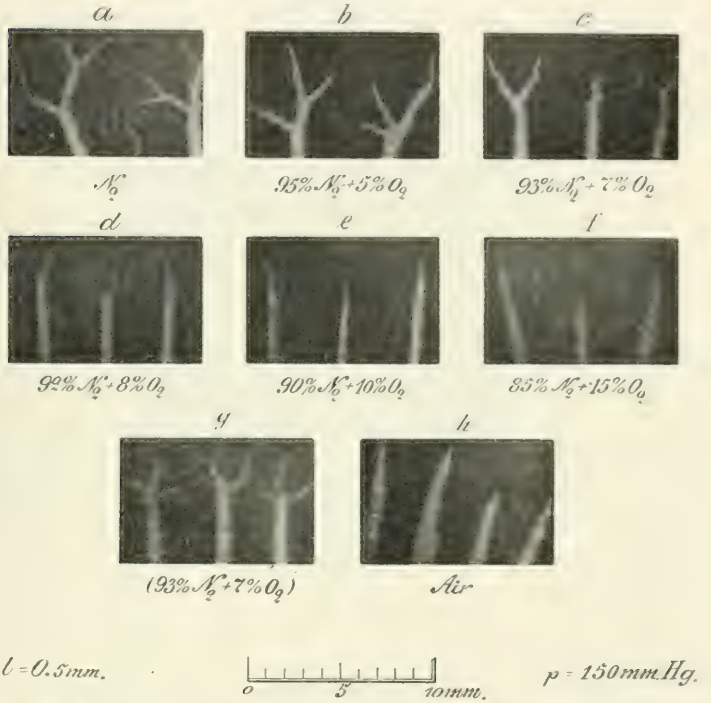


Fig. 68. Tops of Trunks of Positive Figures in Mixtures of Nitrogen and Oxygen. Part *g* in Nitrogen from Steel Flask.

dently have a tendency to be parallel with the simultaneous boundary of the primary figure, but if some obstacle is placed in the space between P and B, it is easily conceived that a secondary line will often start from the boundary of such an obstacle. It is to be expected that the distance between the secondary lines will increase with increasing distance between P and B and with decreasing charge. On all these points theory

and experiment agree completely with each other. This theory also explains why there are no secondary figures directly below the electrode A.

Chapter VI.

Positive Lichtenberg Figures in Various Gases.

Very few observations have been published about positive figures in other gases than air. E. Reitlinger (1861)[2] noted that

Table 12. Statistical Data of Figures in Mixtures of Nitrogen and Oxygen.
($l = 0.5$ mm.; $p = 150$ mm. hg. $D = 18$ mm.; $d_0 = 1.4$ mm.).

Gas		Range r	Number of trunks	Number of branches on each trunk	a^1	b^1	c^1	Remarks
N_2	O_2							
per cent		mm.				mm.	mm.	
100	0	35	34	2.9*	4.4	13.5	9.5	* Branches
95	5	35	30	2.6	2.6	7.9	12.5	in the top
93	7	37	30	2.8	1.7	3.0	12.0	not counted
92	8	37	34	2.8	1.0	1.1	12.2	
90	10	42	32	2.9	0.9	0.5	13.0	
85	15	40	36	3.0	0	0	12.0	
80	20	35	37	2.9	0	0	12.0	
67	33	32	28	3.1	0	0	11.5	
50	50	40	35	2.7	0	0	8.0	
33	67	31	25	2.7	0	0	6.0	
Mean value		36.4	32.1	2.74				

[1] Column a contains the average number of branches in the top, only branches exceeding 1 mm. in length being counted. A pointed end of a trunk is counted as a branch. Column b contains the average value of the total length of all the branches per top. Column c the average length of branch-free trunk just below the top.

a figure in hydrogen has more branches than a figure in air. W. Holtz (1905)[1] is of the opinion that the nature of the gas is of very little importance. S. Mikola (1917)[1] states, that the figures in air and in nitrogen of atmospheric origin are similar and that figures in oxygen, hydrogen, carbon dioxide

and coal gas are so faint as to be almost invisible. We have taken some series of positive figures in nitrogen, oxygen, hydrogen, and different mixtures of these gases. Occasionally a figure has been taken in carbon dioxide and in a mixture of argon and air. All these experiments have been of a wholly

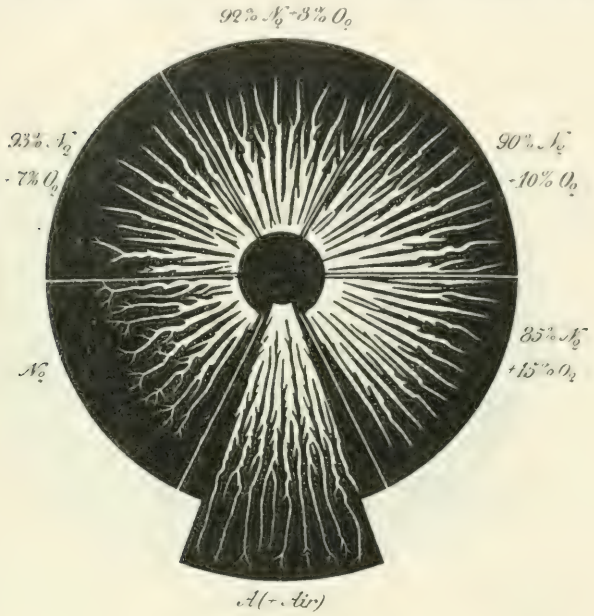


Fig. 69. Sections of Positive Figures in Mixtures of Nitrogen and Oxygen. (Lower Section in Argon + Air).

preliminary nature, but some of the obtained results may be of sufficient interest to be quoted here.

Mixture of nitrogen and oxygen. In pure nitrogen the figures are very clear and intense, the trunks and the thick branches being almost black on the developed plate, the top branches being somewhat »weaker« and not so sharply defined. With increasing percentage of oxygen the figure be-

comes fainter and with 1 per cent nitrogen and 99 per cent oxygen it is just visible.*) But other and more striking alterations take place. In pure nitrogen there is a well developed top consisting of a system of branches at the end of each trunk. With increasing percentage of oxygen this is greatly reduced. With 5 percent of oxygen the top is reduced to about

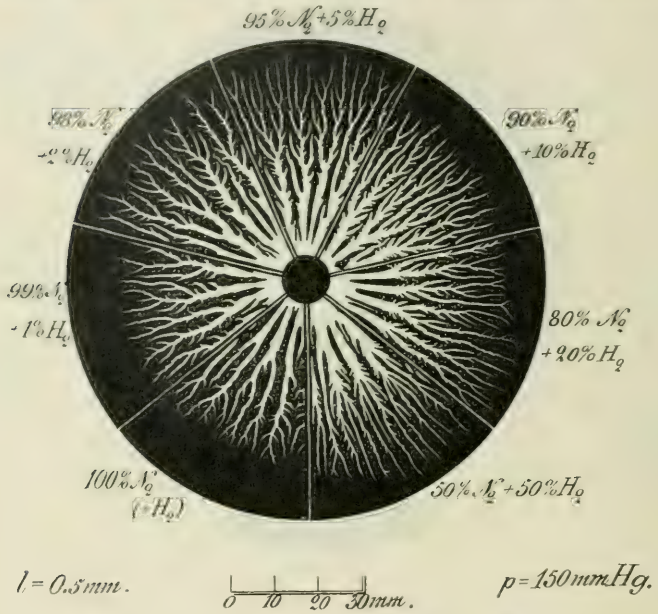


Fig. 70. Sections of Positive Figures in Mixtures of Nitrogen and Hydrogen.

half size and the remaining branches are stouter and more trunk like (see Fig. 68). With 7 per cent oxygen many of the trunks have no top at all but only some short irregular branches at the end of each trunk. With 10 per cent oxygen the trunks have a pointed end but no branches, and with still more oxygen the trunks are but ended. An increase in the percentage of oxygen beyond 15 does not seem to cause any great alteration in the shape of the figure with the exception that the

*) All figures refer to per cent of volume.

outermost branchless part of the trunks becomes shorter. Neither the number of trunks nor the number of branches on each trunk — the branches in the top not being counted — seems to depend on the composition of the mixture; the whole effect of the oxygen is that it cuts away the top of the pure

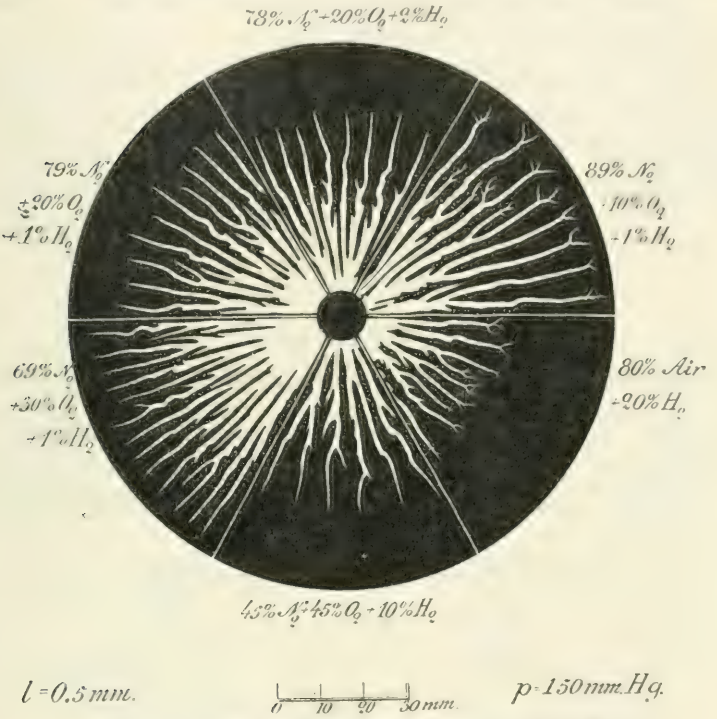


Fig. 71. Sections of Positive Figures in Mixtures of Nitrogen, Oxygen, and Hydrogen.

nitrogen figure. In order to illustrate these points further, we have in Fig. 69 shown sections of figures in different mixtures of nitrogen and oxygen (and a sector of an argon air figure), but most of the details of the tops have unfortunately been lost in the reproduction. Some statistical data about figures in such mixtures have been collected in Table 12.

Mixtures of nitrogen and hydrogen. The effect of hydrogen is mainly to create a great number of short branches on the middle parts of the trunks while the influence on the top is much less pronounced. Sections of such figures are shown in Fig. 70.

Some examples of figures in mixtures of nitrogen, oxygen and hydrogen are shown in Fig. 71.

On the original photographs a number of other characteristic features are to be seen but in the reproductions in Fig. 69—71 most of these have been lost, and the further discussion of this problem must be deferred till a later paper.

Chapter VII.

Measurements of the Retardation Caused by Spark Gaps.

The velocity of the positive or negative discharge as determined by means of the arrangemnet shown in Fig. 43 may with a similar arrangement be used for the measure-

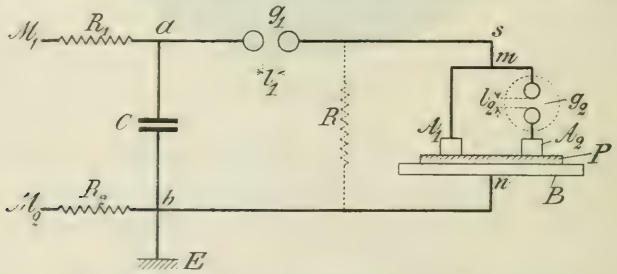


Fig. 72. Sketch of Arrangement for Measuring Spark Retardation.

ment of very short intervals of time. As an example hereof we shall quote some measurements made by this method of the retardation caused by spark gaps. A sketch of the arrangement is shown in Fig. 72. The spark gap g_2 is enclosed in a tube of insulating material, and the inside of this tube

may either be kept dark or the spark gap exposed to the light from a d. c. arc at a distance of 20 cm. from g_2. We call the two states of the gap respectively the normal and the ionized. The spark gap g_2 is inserted in a wire leading from the point m to the electrode A_2, another similar wire of equal length leading from m to the electrode A_1, equal to A_2. If there was no retardation in the gap g_2, the discharges from A_1 and A_2, caused by a spark in g_1, would start simultaneously and meet midway between A_1 and A_2. The retardation actually caused by g_2 can now be measured by determining the range r_0 of the discharge from A_1 at the moment the discharge from A_2 starts. The retardation T is then equal to

$$T = \frac{r_0}{v},$$

where v is the known velocity of the discharge from A_1.

Table 13 contains some results of a set of such measurements.

Table 13. Retardation Caused by Spark Gaps in Air at Atmospheric Pressure. Measured by Means of Negative Figures. Velocity $v = 2.5 \times 10^7$ cm/sec.)

Spark Length l_1	Spark Length l_2	Spark Gap g_2	r_0.	$T = \frac{r_0}{2.5 \times 10^7}$
mm.	mm.		mm.	sec.
6.0	1.0	normal	> 12.5	$> 5.0 \times 10^{-8}$
—	—	ionized	5.0	2.0×10^{-8}
—	—	ionized	5.5	2.2×10^{-8}
6.0	0.2	normal	6.5	2.6×10^{-8}
—	—	ionized	2.5	1.0×10^{-8}
6.0	0.1	normal	3.0	1.2×10^{-8}
		ionized	0.5	0.2×10^{-8}

We have thus been able to measure the retardation caused by an ionized spark gap whose length is only about a hundredth part of the maximum spark length. By using positive

figures at a lower pressure it is possible to measure fairly accurately intervals down to or even below 1×10^{-9} second.

The influence of different physical conditions on the retardation of sparks is most easily studied by comparing two spark gaps, one placed between m and A_1, the other between m and A_2 (see Fig. 72).

I wish to express my indebtedness to Mr. O. Ellekilde for his assistance in some of these experiments and to Mr. J. P. Christensen for his valuable help in the whole investigation.

Royal Technical College of Copenhagen,
September 1918.

Meddelt paa Mødet d. 8. Marts 1918.
Færdig fra Trykkeriet d. 12. Februar 1919

Bibliography.

K. Antolik: 1. Über neue electrische Figuren und über das Gleiten electrischer Funken. Wied. Ann. 15 p. 475—491. 1882

W. G. Armstrong: 1. Electric Movement in Air and Water. First Ed. London 1897.

— 2. Second Ed. with a Supplement by Armstrong and H. Stroud London 1899.

W. v. Bezold: 1. Untersuchungen über elektrische Staubfiguren. Pogg. Ann. 140. p. 145—159. 1870.

— 2. Untersuchung über die electrische Entladung. Pogg. Ann. 140. p. 541—552. 1870.

— 3. Über die Zerlegung einer Entladung in Partialentladungen. Pogg. Ann. 140. p. 559—560. 1870.

— 4. Über das Bildungsgesetz der Lichtenbergschen Figuren Pogg. Ann. 144. p. 337—363, 526—550. 1871.

— 5. Über Lichtenberg'sche Figuren und elektrische Ventile. Wied. Ann. 11. p. 787—795. 1880.

— 6. Über die Untersuchung elektrischer Drahtwellen mit Hülfe von Staubfiguren. Wied. Ann. 63. p. 124—131. 1897.

E. W. Blake: 1. A Method of Producing, by the Electric Spark, Figures Similar to Those of Lichtenberg. Am. Journ. of Sc. and Arts. (2). 49. p. 289—294. 1870.

J. Brown: 1. On Figures Produced by Electric Action on Photographic Dry Plates. Phil. Mag. (5) 26. p. 502—505. 1888.

K. Bürker: 1. Über ein Dreipulvergemisch zur Darstellung elektrischer Staubfiguren. Ann. d. Phys. (4). 1. p. 474—482. 1900.

M. Esch: 1. Über den Vorprocess und die Verzögerung bei der Funkenentladung. Diss. 1908. 57. pp.

K. Hansen: 1. Photographie elektrischer Entladungen. E. T. Z. 37. p. 610—611. 1916.

W. Holtz: 1. Über die Lichtenbergschen Figuren und ihre Entstehung. Phys. Z. 6. p. 319—328. 1905.

— 2. Zur Darstellung Lichtenbergscher Figuren in Vorlesungen. Phys. Z. 7. p. 162—163. 1906.

G. C. Lichtenberg: 1. Nova methodo naturam ac motum fluidi electrici investigandi. Commentatio prior. Novi Commentarti Soc. Reg. Sc. Gottingensis. T. 8. p. 168—180. 1778.
— 2. Commentatio posterior. Commentationes Soc. Reg. Sc. Gott. Classis mathematicae T. 1. p. 65—79. 1779.
R. Mach und S. Doubrava: 1. Beobachtungen über die Unterschiede der beiden electrischen Zustände. Wied. Ann. 9. p. 61—76. 1880.
S. Mikola: 1. Untersuchungen über die Lichtenbergschen Figuren und über die Strahlung des Kondensators. Phys. z. 18. p. 158—168. 1917.
G. Quincke: 1. Über elektrischer Staubfiguren auf Isolatoren und durchgehende, reflektierte, sekundäre und rückläufige elektrische Strahlen. Ann. d. Phys. (4). 32. p. 91—147, 889—940. 1910.
E. Reitlinger: 1. Zur Erklärung der Lichtenbergschen Figuren. Sitzungsber. d. Wien. Akad. Math.-nat. Cl. 41. p. 358—376. 1860.
— 2. Vorläufige Note über Lichtenberg'sche Figuren in verschiedenen Gasen. Sitzungsber. d. Wien. Akad. Math.-nat. Cl. 43. p. 25—26. 1861.
P. T. Riess: 1. Über elektrische Figuren und Bilder. Abh. d. K. Akad. d. Wiss. Berlin. p. 1—50. 1846.
— 2. Reibungselektricität. Bd. 1—2. Berlin 1853.
S. P. Thompson: 1. On the Cause of the Difference in Lichtenberg's Dust-Figures. Preliminary Note. Proc. Roy. Soc. London. 58. p. 214—215. 1895.
M. Toepler: 1. Über den inneren Aufbau von Gleitbüscheln und die Gesetze ihrer Leuchtfäden. Ann. d. Phys. (4). 53. p. 217—234. 1917.
E. T. Trouvelot: 1. Sur la forme des décharges électriques sur les plaques photographiques. La lumiére élec. 30. p. 269—273. 1888.
A. v. Waltenhofen: 1. Über den Lullin'schen Versuch und die Lichtenberg'schen Figuren. Pogg. Ann. 128. p. 589—609. 1866.
K. Wesendonck: 1. Untersuchungen über Büschelentladungen. Wied. Ann. 30. p. 1—50. 1887.
G. Wiedemann: 1. Über das elektrische Verhalten krystallisirter Körper. Pogg. Ann. 76. p. 404—412. 1849.

Contents.

CHAPTER I

Page

Introduction and Historical Remarks 3

CHAPTER II

General Remarks on the Origination of the Lichtenberg Figures . . 10

CHAPTER III

General Features of the Lichtenberg Figures

a. Negative Figures 25
b. Positive Figures 35
c. Secondary Figures 42

CHAPTER IV

Velocity of the Positive and Negative Lichtenberg Discharge.

1. Method of Measurement 43
2. Results of the Velocity Measurements 49
3. Preliminary Discussion of the Results 55

CHAPTER V

Preliminary Theory of the Lichtenberg Figures

1. Theory of the Negative Figures 61
2. Theory of the Positive Figures 66
3. Theory of the Secondary Figures 67

CHAPTER VI

Positive Lichtenberg Figures in Various Gases 70

CHAPTER VII

Measurements of the Retardation Caused by Spark Gaps 74

Bibliography 77

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. I, 12.

THE COMPOSITION OF THE ATMOSPHERE

AN ACCOUNT OF PRELIMINARY INVESTIGATIONS AND A PROGRAMME

BY

AUGUST KROGH

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1919

(From the Laboratory of Zoophysiology. University of Copenhagen.)

CONSIDERING the importance of the problem from several points of view it is rather surprising to see how little is definitely known about the composition of our earth's atmosphere. Taking into account only quite recent summaries of our knowledge the average percentages of the different gases are stated to be as follows:

Nitrogen	78.13—78.03 %	79.07—78.[illegible] %
Argon	0.94 %	
Neon	0.0015 %	
Helium	0.0005 %	
Oxygen		20.90—21.00 %
Carbon dioxide		0.03 %
Hydrogen		0.0001—0.02 % (Generally 0.003 %).

This table shows that the uncertainty is especially large with regard to the hydrogen and the relation between oxygen and nitrogen. I shall mention a few literary data concerning these two points.

Hydrogen. GAUTIER[1], who was the first to proclaim the presence of hydrogen in atmospheric air, found that water was formed when perfectly dry air was treated with copper at a red heat. He determined the water by absorption with phosphor pentoxide and found that it corresponded on an

[1] Ann. de Chimie 22, 1901.

average to 0.02 % hydrogen by volume of the air treated. His results have been adversely criticised by several writers.

Lord Rayleigh[1] found that there is a very faint hydrogen line in the spectrum of pure atmospheric air, but the line becomes quite distinct when 0.01 % hydrogen is added. The hydrogen added can be removed again by treatment with chlorine in bright sunlight, but the faint trace of the hydrogen lines remains.

By combustion experiments according to Gautier Rayleigh found at first high values similar to those of Gautier himself, but these could be obtained repeatedly from the same sample of air and turned out to be due to impurities in the phosphor pentoxide employed. Substituting a pure sample of the reagent, Rayleigh found on an average 0.003 % hydrogen, and this result has been very commonly accepted, though Rayleigh himself says that he does not wish to draw any conclusions from his own experiments, beyond the one that he does not think that the hydrogen percentage in air is likely to be greater than 0.003 %.

Later Claude[2] has studied the problem by fractional condensation of very large volumes of air. By this method he determined the quantities of Neon and Helium given above, and found that hydrogen was present in extremely minute quantities — about 0.00005 %, or 1 part in 2 millions. When, however, he added 1 part in 1 million, he was able only to recover $^1/_2$ the quantity added, and he therefore thinks that the actual percentage may be about 0.0001. His result has not inspired complete confidence, and generally Rayleigh's value has been accepted by meteorologists.

Certain rather far-reaching conclusions have been based upon the hydrogen percentage found in the air at the surface of the earth. Since, namely, each separate gas in the

[1] Philosophical Magazine Ser. VI, vol. 3, 1902.
[2] Comptes rendus **144**, 1909, p. 1454.

atmosphere behaves as if it were alone present, the percentage composition of the gasmixture must become altered with increasing height above the ground, the partial pressures of the lighter gases decreasing more slowly than those of the heavier. In accordance with this proposition, the validity of which for those strata in which vertical currents are absent, cannot be doubted, the percentage of hydrogen must increase with increasing height, and assuming RAYLEIGH's value for the hydrogen percentage at the surface, WEGENER[1] has calculated that at a height of 70 km. hydrogen will be the chief constituent of our earth's atmosphere, and this has been correlated by WEGENER with a number of phenomena regarding spectra of meteorites, northern lights etc. It is obvious that if the actual hydrogen percentage at the surface is, say, 10 times lower than assumed by WEGENER, the boundary line of the hydrogen sphere must be displaced accordingly.

Oxygen and „nitrogen"[2]. Until recently all investigators who have analysed a fairly large number of samples of atmospheric air have observed variations of 0.1 % or more in the oxygen and „nitrogen" percentages, and have ascribed these either to the influence of combustion processes (or assimilation), or to the mixing of different strata of the atmosphere, since at high altitudes the oxygen percentage must be lower than at the surface, because oxygen is a heavier gas than nitrogen. The first cause can be ruled out, however, since the combustion of fuel and the respiratory exchange of organisms must cause a production of carbon dioxide which is similar in amount, though on the whole slightly smaller than the quantity of oxygen used up, while the assimilation of plants must diminish the carbon dioxide

[1] A. WEGENER, Thermodynamik der Atmosphäre. Leipzig 1911.

[2] Here as elsewhere in the present paper "nitrogen" is used to denote the mixture of inert gases comprising nitrogen, argon, neon etc.

to an extent equal to the increase in oxygen. Variations in the carbon dioxide corresponding to those of the oxygen have never been observed, however, in reliable determinations. The carbon dioxide in pure atmospheric air shows variations which are always below 0,01 % [1] and generally only 1—3 thousands of 1 %. All variations in oxygen and carbon dioxide percentage due to combustion, respiratory exchange or assimilation should leave the "nitrogen" percentage practically unaltered.

The possibility that mixing of different atmospheric strata, and especially the descent of air from high altitudes, may account for the observed variations in the relative amounts of „nitrogen" and oxygen cannot be excluded a priori, but it must be remarked that a definite correlation between atmospheric conditions and the observed variations in "nitrogen" percentage has never been established.

When the series of analyses of different observers are averaged, the averages are found to differ considerably, which shows that the various analytical processes employed cannot claim to give absolute results, but must have various systematic errors. I mention as examples that Bunsen [2] found an average of 20.92 % oxygen, Regnault [3] 20.96 %, Kreusler [4] 20.91 % and Hempel [5] 20.93 %.

I 1912 a paper vas published by F. G. Benedict [6] from the Carnegie Nutrition Laboratory in Boston, which marks an epoch in the history of the subject, since it was shown by a very extended series of analyses that the composition

[1] My own determinations in Greenland (Medd. om Grønland vol. 26, 1904, show larger variations, which are independent, however, of the variations in oxygen. I fear that they must be erroneous.

[2] Bunsen: Gasometrische Methoden. Braunschweig 1857.

[3] Ann. d. Chim. et de Phys. Sér. 3. 36. 1852.

[4] Landwirthschaftl. Jahrbücher. 14. 1885.

[5] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18. 1885.

[6] F. G. Benedict: The composition of the atmosphere. Carnegie Publication No. 166. Washington 1912.

of the atmosphere varies — if it varies at all — within much narrower limits than formerly supposed. From April 1911 to January 1912 over 200 analyses were made of the air outside the laboratory with the result that the oxygen percentage practically never varied more than $\pm$ 0.01 % from the average, and the CO_2 never more than $\pm$ 0.005 %. The variations observed in the oxygen percentage are very slightly larger than the corresponding variations when air of constant composition from a steel cylinder was analysed, and it is therefore possible, nay probable, that the composition of the atmosphere is even more constant than directly shown by the analyses. The variations in the carbon dioxide are obviously due to the influence of the large town, though no correlation has been found between the O_2 percentages and the oxygen percentages.

The absolute oxygen percentages found are — as pointed out by BENEDICT himself — not to be relied upon, since it was shown that different concentrations of the potash pyrogallate employed as absorbing reagent for oxygen gave different results, showing a higher oxygen percentage the more concentrated the solution. Researches by TACKE, HEMPEL and HALDANE[1] have shown that this is due to the formation of carbon monoxide by the absorption of oxygen, and there is no guarantee that even the strongest solution employed does not produce a slight amount of carbon monoxide. There are also other possible sources of systematic error which make the general average somewhat doubtful. Assuming that the strongest solution of pyrogallate employed does not give rise to any formation of carbon monoxide, and disregarding the other sources of systematic error, the general average is 20.952 % oxygen, 0.030[2] % carbon dioxide and consequently 79.018 % "nitrogen".

[1] I. S. HALDANE: Methods of air analysis. London 1912.

[2] BENEDICT himself gives the average carbon dioxide percentage as 0.031, but a recalculation shows 0.030 to be the correct figure.

A new gas analysis apparatus. For purposes of accurate gas exchange determinations on man and animals I have worked out during the last few years a new gas analysis apparatus which should allow the determination of carbon dioxide, oxygen, "nitrogen" and combustible gases to within 0.001 %. The details of this apparatus will be described elsewhere, and here I shall only briefly mention the chief points which distinguish the apparatus from earlier types and insure the increase in accuracy claimed.

The most essential novelty is the introduction of three separate gas burettes (1, 2 and 3, fig. 1) instead of one. The first of these serves only for moving the air sample to and from the absorption pipettes, and for saturating the air with moisture, while the second (2) is of a size convenient for measuring the air before and after the absorption of carbon dioxide. The narrow stem of this burette is divided into 100 parts, each of which corresponds to 0.01 % of the total volume which is 50 cm³. The graduations of the third burette are of the same size, but its total volume is only about 79 % of that of the second, so that it will hold the residual gas after the absorption of oxygen. The first burette contains a relatively large amount of water which will saturate the air and reestablish the vapour tension lost to the concentrated solutions in the absorption pipettes. The two measuring burettes contain each a very small and measured quantity of water, just enough to insure complete saturation of the air. With proper precautions the quantity of water can be maintained constant over long periods[1], and as the water does not at all enter the narrow graduated part of the burettes, absolute volumes can be determined.

[1] The chief point is that the temperature of the waterbath must never be higher than that of the room. Otherwise water will distill off from the burettes and become condensed in the tubing above.

The accumulation of dirt in the burettes, which militates so strongly against accurate determinations, is minimized by

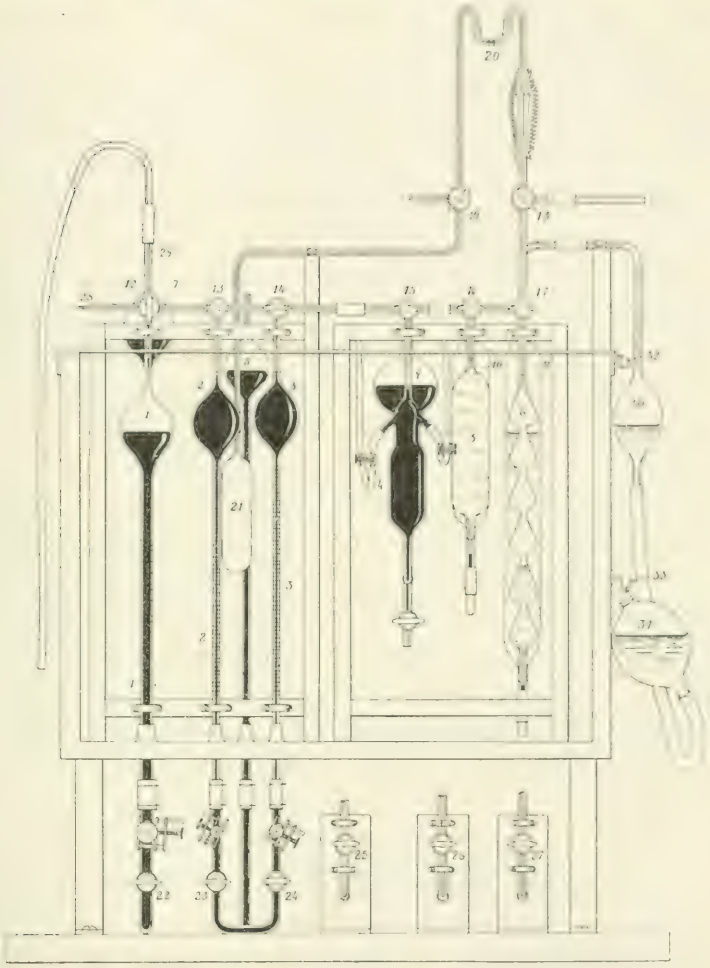


Fig. 1. Frontal view of the gas analysis apparatus.

the avoidance of long rubber connections. The mercury is moved in the burettes and in the combustion pipette by means of air pressure applied in the reservoirs (7, 8 and 9)

placed in the same waterbath which can be kept at a constant temperature.

There are certain further improvements in the construction of the pipettes (4, 5 and 6) etc., but these are probably not of the first importance.

Numerous control analyses and double determinations of the same air have shown that the dispersion (standard deviation) of single determinations from their average is 0.00025 % for the carbon dioxide and 0.0005 % for the oxygen determinations in atmospheric air.

When analyses made over a prolonged period are to be compared, and especially when the condition mentioned in the note on p. 8 cannot be fulfilled, a control is established by alternating analyses of a supply of pure and dry air of absolutely constant composition kept in stock under a pressure of a few atmospheres in a 2 l. glass bulb.

This apparatus has been in constant use during a couple of years for gas exchange work, and incidentally and by way of testing the instrument we have made some determinations of the composition of atmospheric air which are, I think, of sufficient interest to warrant their publication in the present paper and to serve as a basis for a more thorough study by the methods described of the composition of the atmosphere and its variations.

1. Combustible gases in the atmosphere.

When pure, dust free atmospheric air is introduced into the combustion pipette (4, fig. 1) of the gas analysis apparatus, and the platinum wire is kept at a bright red heat for about 1 minute, the volume becomes diminished on an average about 0.001 %, and a product is formed which can be absorbed in potassium hydroxide. By the absorption there is a contraction in volume of about 0.002 %. These

figures would correspond to the presence in the air of 0.002 ‰ carbon monoxide. I have satisfied myself, however, by the extremely delicate blood test that carbon monoxide is not to be found in the atmosphere in any quantity approaching 0.001 ‰, and moreover the reaction described can be repeated again and again on the same sample of air. I suppose that it is due to combination of oxygen with nitrogen, but the matter will require further investigation.

When the platinum wire is heated just enough to make it visibly glowing, the contraction on combustion for 1 minute is absent or at least very doubtful. Experiments on 6 separate samples of atmospheric air have given the following contractions:

— 0.0005 %	
+ 0.0005 %	
+ 0.0005 %	Average 0.0002 %
+ 0.0005 %	
0.000	
0.000	

In two experiments air was analysed to which 0.010 ± 0.001 % hydrogen had been added, and here I found a contraction, after 1 minute's heating to the same temperature as in the six experiments just mentioned, of 0.152 ‰ and 0.1505 ‰ respectively, corresponding to a hydrogen percentage of 0.1008 ‰ which shows that the heat applied was sufficient to insure the complete combustion of hydrogen. It can therefore safely be concluded from the analyses that atmospheric air contains less than 0.0005 ‰ hydrogen (or other combustible gas) and probably less than 0.0002 ‰, which agrees, as far as it goes, with the result obtained by Claude (0.0001 ‰), and shows the figures found by Gautier and Rayleigh to be altogether too high.

2. The relative quantities of carbon dioxide, oxygen and nitrogen.

A series of analyses of street air in Copenhagen, made before the final calibration of the apparatus, and with undetermined quantities of water in the burettes, show occasional variations in the carbon dioxide percentage and corresponding variations in the oxygen. When the carbon dioxide percentage of the uncontaminated atmosphere is taken as 0.030 %, the air in a large town will occassionally show this percentage in spite of the very large production of carbon dioxide going on. This means of course that the air is so rapidly renewed by the atmospheric currents that the carbon dioxide produced is less than 0.001 % of the ventilation. Usually, however, the carbon dioxide percentage is increased from 1—7 %₀₀₀₀ (between 0.031 and 0.037) above that of the free atmosphere, and I have found that the oxygen varies inversely with the carbon dioxide: there is usually an oxygen deficit corresponding to the increase in carbon dioxide.

I reproduce the series of determinations, giving only the increases in carbon dioxide above 30 %₀₀₀₀, the oxygen deficits (occasional increases in oxygen percentage being denoted by a —) and the variations in "nitrogen" percentage about their average.

Date 1917—1918	CO_2 increase %₀₀₀₀	O_2 deficit %₀₀₀₀	"N_2" variation %₀₀₀₀	Respiratory quotient $CO_2 : O_2$
Oct. 4	4	2.5	— 1.5	1.6
5	2.5	3.5	+ 1	0.7
8	2.5	3.1	+ 1	0.6
Novb. 6	7	8	+ 1	**0.9**
10	6.5	6.5	0	**1.0**
23	0	— 1	— 1	
Decb. 7	1	— 2	— 3	
12	1	— 2	— 3	
15	2	— 2.5	— 4.5	
18	5	5	0	**1.0**
19	3	5.5	+ 2.5	0.5
21	4	5.5	+ 1.5	0.7
22	5	5.5	+ 0.5	**0.9**
Jan. 25	2	4.5	+ 2.5	0.4

When oxygen is used up and carbon dioxide produced by the respiration of organisms or by combustion of fuel, the proportion of the volume of carbon dioxide produced to the volume of oxygen consumed is called the respiratory quotient of the combustion process, and this quotient depends exclusively (provided the combustion is complete) upon the nature of the substance burned — its content of carbon, hydrogen and oxygen. For pure carbon (coke) and for carbohydrates the quotient is 1.00 since we have

$$C + O_2 = CO_2$$

or

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O,$$

but for other fuel substances and foodstuffs the quotient is below unity being for instance for

wood and peat	0.95
coal	0·9
protein foods	0.8
fats	0.7
ordinary gas	0.5

The average respiratory quotient for the combustion and respiratory processes going on in a large town is probably about 0.9, and the average quotient observed on those days when the increase in carbon dioxide was sufficient to allow a fairly reliable computation of the quotient (increases of 0.005 % or over) is 0.95.

When the respiratory quotient differs from unity the percentage of nitrogen in the air becomes altered by the process, though the quantity of nitrogen is not affected unless free nitrogen is formed, which is the case only by the combustion of explosives. If therefore we could accept the quotients given in the fifth column of the table (p. 12) as real, the corresponding changes in "nitrogen" percentage would not indicate any formation (or consumption) of nitrogen nor any admixture of air from strata having a dif-

ferent nitrogen percentage. It is obvious, however, that some of the quotients observed cannot be real and most of the variations found in the "nitrogen" percentages must be due either to errors in the analyses or to real variations in the composition of the uncontaminated atmosphere. As mentioned above the only possible source of such variations is the admixture of air belonging to higher strata, since the production of gaseous nitrogen is much too small to account for them — even when explosives are used as freely as in 1917.

I do not venture to affirm that the variations in "nitrogen" percentage so far observed are real, since the analyses were not made with the utmost care and were not duplicated, but the analyses do show unmistakably that the constancy of the atmospheric "nitrogen" percentage at the surface is remarkable, since the variations — if any — do not exceed $\pm$ 0.003 %.

3. The absolute composition of the atmosphere at the surface.

When the variations in the "nitrogen" percentage of pure atmospheric air taken near the surface are of the magnitude indicated, or smaller, the average "nitrogen" percentage can be determined from a comparatively small number of analyses to at least three decimal places, and must be regarded as one of the geophysical constants. As such it ought, I think, to be determined with every possible precaution and care, for future reference, if not for any other reason.

Such a determination will require primarily the detection and elimination of the systematic errors which may be involved in the gasanalytical processes.

As mentioned above, one of the most serious systematic errors involved in gas analysis by means of a single burette,

viz. the distillation of water from the measuring burette to the absorption pipettes, has been eliminated in my apparatus, and the accuracy of the volume determinations depends exclusively upon the calibrations of the burettes. Such calibrations have been carried out repeatedly with the utmost care, and while it was found that the volumes became appreciably altered during the first year after the mounting of the apparatus, they have now become constant, and the relation determined between the two burettes is reliable to within 0.0005 ‰. The remaining sources of systematic error are — so far as I am able to see — only two in number, viz. 1) incomplete absorption of oxygen by potassium pyrogallate and 2) the formation of carbon monoxide during the process of absorption. These two possibilities can be investigated in the apparatus itself by means of combustion analysis of the residual gas after the absorption of oxygen. I have not so far tested the completeness of the oxygen absorption, because I have good reason to consider it as complete beyond the 0.0005 ‰ which can be read off, but I have made a special search for combustible gases in the nitrogen after the absorption of oxygen.

This is done in the manner described above (p. 10) under the heading: combustible gases in the atmosphere, after adding such an amount of pure carbon dioxide free air that the first measuring burette can be filled with the mixture.

In a preliminary series of determinations I heated the platinum wire to a bright red heat for several minutes and observed an average contraction on combustion of 0.0029 ± 0.00065 ‰ and a further contraction after absorption by potassium hydroxide of 0.0055 ± 0.0004 ‰. When pure atmospheric air was treated in the same way the contraction on combustion was 0.0012 ± 0.0008, and after absorption 0.0032 ± 0.0004. The combustible gas formed by the absorption can consequently be taken to be carbon monoxide, since

the volume of carbon dioxide produced is double the volume of the contraction by combustion, and its amount in $^0/_{0000}$ is $\frac{2}{3}(2.9 + 5.5 - 1.2 - 3.2) = 2.7\ ^0/_{0000}$. A second series of determinations made after the introduction of fresh pyrogallate solution, and at the lowest possible temperature of the platinum wire, gave a carbon monoxide formation of $2.3 \pm 0.2\ ^0/_{0000}$. The quantity of carbon monoxide formed by the absorption of oxygen in an analysis of atmospheric air is therefore taken to be $0.0025\ ^0/_0$, and a corresponding correction must be subtracted from the "nitrogen" percentages directly observed.

I have made two very careful analyses of atmospheric air just after the final calibration of the apparatus, and with a carefully determined quantity of water in both burettes, and found

Carbon dioxide	0.0305 %	0.030 %
"Nitrogen" (corrected)...	79.0215 %	79.0215 %
Oxygen	20.948 %	20.9485 %

When the average of Benedict's 200 analyses is corrected for the formation of $0.002\ ^0/_0$ Carbon monoxide it becomes

Carbon dioxide	0.030
"Nitrogen"	79.016
Oxygen	20.954

A further correction for the amount of water removed from the measuring burette by distillation during the analysis would diminish Benedict's oxygen percentage and increase the "nitrogen" percentage by a few thousandths of 1 %, but the exact value of this correction cannot be made out. The agreement between my two analyses and Benedict's average is at all events remarkable.

It would, in the opinion of the writer, be desirable to institute a more thorough research, based upon the analytical

methods here given, to establish the absolute average composition of pure atmospheric air, and to study its possible variations, especially in higher strata of the atmosphere.

It is generally assumed that the lower atmospheric strata — the troposphere — up to a height of about 11—12 km. are the seat of extensive vertical movements, by which the air of these strata is so thoroughly mixed that the increase in nitrogen percentage with increasing height is counteracted and completely obscured. If no mixing took place the "nitrogen" percentage at a height of 10 km. should be 81.6 % against the 79.0 % found at the surface. There can be no doubt from the determinations made — few though they be — that up to a height of about 6 km. the variations in nitrogen percentage do not exceed a few hundreths of 1 %, but they may be much smaller, since the analyses so far made are reliable only within a few hundreths. Accurate analyses of series of simultaneous samples from various heights up to the 5 or 6 km., which could be reached by means of drakes or aëroplanes, would probably give valuable information about the completeness or otherwise of the gas mixture, and by a certain number of such series suitably distributed over the year, it would be possible to determine the average composition of the air of the troposphere with that degree of accuracy which its constancy will admit.

It appears to the writer to be a natural assumption that the limit between the troposphere and the stratosphere is not absolute, but that occasionally more or less considerable quantities of air, which normally belong to the stratosphere and possess the high nitrogen percentage corresponding to a height of 12 km. or more above the surface, may be involved in a vertical downward movement and become mixed with the ordinary tropospheric air. Such an admixture would give rise to a local and temporary increase in nitrogen percentage, and it might very well be possible to detect such

increases by analyses, especially of air from comparatively high strata in the troposphere.

It is obvious that the greater the height from which samples could be obtained for analysis the greater would be the chance of detecting such variations, but of course the difficulty of getting samples will be much increased with increasing height. For an analysis accurate to 0.001 %, 60 cm³ air at 760 mm pressure will be necessary, and 110 cm³ if duplicate analyses are to be made. The volume of air required from a height of 5 km will be doubled, and 210 cm³ from 10 km height will correspond to 60 cm³ at normal pressure.

It would not, I think, be impossible to send up by sounding balloons evacuated glass vessels of say 250 cm³ capacity, provided with reliable taps, and have them automatically opened and closed again at any desired height.

Samples from the stratosphere itself would probably differ so much from the tropospheric air that they would not require to be analysed with the greatest possible accuracy, and for an analysis, which can be made absolutely reliable within about 0.01 %, a sample of 15 cm³ would be amply sufficient. 250 cm³ air from a height of 20 km would give 17 cm³ at ordinary pressure.

It would not be necessary in taking the samples to provide any instruments for recording the height, since the reduced volume of the air sample itself would provide an accurate index of the height at which it was collected.

Summary.

1. A gas analysis apparatus is briefly described which allows the determination of CO_2, O_2, "N_2" and combustible gases with an accuracy of 0.001 %. By suitable arrangements and precautions the systematic errors which are usually

involved in gas analysis can be eliminated and absolute determinations secured.

2. The hydrogen percentage of the atmosphere is not 0.003, as commonly assumed, but much lower. The percentage of combustible gases, which may or may not be hydrogen, is certainly below 0.0005 % and probably below 0.0002 %.

3. In the streets of Copenhagen the CO_2 percentage is usually, but by no means always, increased by 0.001—0.007 % above the normal 0.030. There is a corresponding deficit in the oxygen percentage. The respiratory quotient of the processes responsible for these variations is a little below unity (probably 0.9).

4. The "nitrogen" percentage shows a remarkable constancy, the variations observed being within $\pm$ 0.003 % from the average. The real variations are possibly even smaller.

5. The absolute composition of the atmospheric air at the surface has been found by two analyses to be 0.030 % CO_2, 79.022 % "N_2" and 20.948 % O_2.

6. The average "nitrogen" (nitrogen + the inert gases) percentage of the air of the troposphere is claimed to be a geophysical constant which it would now be possible to ascertain to within 0.001 %.

7. It is suggested that the analytical methods developed should be utilized for a thorough study of the composition of atmospheric air, including the analysis of samples from great heights obtained by means of aëroplanes, drakes and possibly sounding balloons.

Forelagt paa Modet d. 13. Decbr. 1918.
Færdig fra Trykkeriet d. 7. Marts 1919.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. I, 13.

OM EN NY METODE
TIL FREMBRINGELSE AF
LYDSVINGNINGER

AF

JUL. HARTMANN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1919

1. Luftstraalen og dens Anvendelse til Frembringelse af Lydsvingninger.

Naar man lader Luft fra en Beholder, i hvilken det absolute Tryk er større end ca. 1.9 Atm., — Overtrykket altsaa større end 0.9 Atm., — strømme ud i den fri Atmosfære gennem et Hul eller en kort Boring, faar man, saa længe Overtrykket ligger under en vis Grænse, en Straale, i hvilken der optræder ejendommelige periodiske Variationer. Det var Mach og Salcher[1], der først blev opmærksomme paa disse Variationer ved Fotografering af Straalen. Mach betegnede dem som stationære Lydbølger og antydede en Forklaring af, hvorledes de opstod. Senere studerede R. Emden[2] Straalen — ligeledes gennem Fotografering — og opstillede paa Grundlag af Energibetragtninger en Teori for Lydbølgerne. En direkte Undersøgelse af Trykfordelingen i Luftstraalen blev forsøgt af Parenty[3] ved Hjælp af Sonder, der førtes ind i Straalen, og efter principielt samme Metode, men med væsentlig fuldkomnere Apparater arbejdede Stodola[4]. Stodolas Forsøg har i høj Grad kastet Lys over Luftstraalens Bygning. Et meget betydningsfuldt Arbejde er endelig udført af Prandtl[5], hvem det lykkedes at løse Differentialligningen for Bølgebevægelsen i Straalen, og hvem en Række yderst instruktive fotografiske Optagelser af Straalen skyldes. Alt i alt haves da nu en ret fuldstændig Indsigt i og Forstaaelse af

[1] E. Mach u. P. Salcher. Wied. Ann. 41. pg. 144. 1890.
[2] R. Emden. Wied. Ann. 69. pg. 264 og 426. 1899.
[3] H. Parenty. Ann. chim. phys. 12. 289. 1897.
[4] A. Stodola. Die Dampfturbinen. Berlin 1910.
[5] L. Prandtl. Phys. Zs. 5. pg. 599. 1904 og 8. pg. 23. 1907.

Luftstraalen, selv om mange Detailundersøgelser maaske endnu kan være ønskelige.

Det foreliggende Arbejde vil indeholde en Del saadanne, men det handler iøvrigt i Hovedsagen om, hvorledes man kan benytte den ovenfor antydede Luftstraale til Frembringelse af Lydsvingninger. Jeg førtes til denne Anvendelse gennem nogle Forsøg, ved hvilke jeg studerede Variationerne i det dynamiske plus det statiske Tryk ned gennem Straalen. Ved disse Forsøg benyttedes et Apparat som det, der skematisk er vist i Fig. 1. S er her det straaledannende Element, der i Figuren er antydet som et udtrukket Glasrør. Luftstraalen blev undersøgt ved et Pitotapparat med en Sonde dannet af et fint Kapillar K af Sølv eller Staal. Kapillaret stod gennem Slangen r_1 i Forbindelse med den ene Gren af det U-formede Manometer M, medens den anden Gren gennem r_2 var forbunden med Beholderen R, hvorfra Luften strømmede til S. I R holdtes Luften paa et konstant Tryk ved en Kompressor, der kommunikerede med R gennem r_3. Ved Forsøgene var der mellem Beholderen R paa ca. $^1/_2$ l og Kompressoren indskudt en Vindkedel paa ca. 15 l.

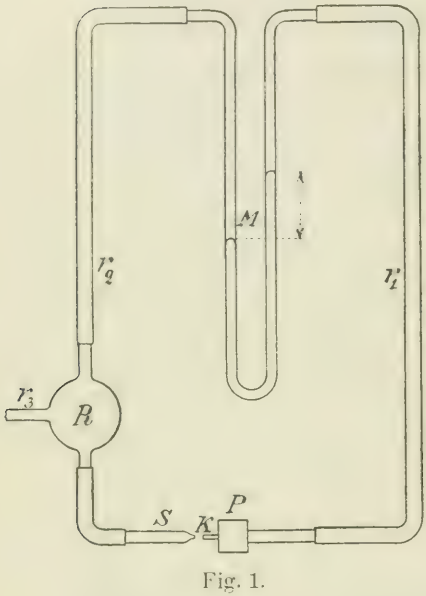


Fig. 1.

Manometret vil, som det forstaas, vise Forskellen mellem det statiske Tryk i R og Summen af det statiske og dynamiske Tryk paa det Sted af Straalen, hvor Kapillarets Munding er anbragt. Man aflæser altsaa direkte Undertrykket i Straalen. Afbildes Variationerne i dette Undertryk ud langs Straalens

Akse, finder man, naar Trykket i R ligger mellem det ovenfor antydede kritiske og en vis højere Værdi, Kurver af den i Fig. 2 viste Karakter. Trykket i Straalen svinger altsaa periodisk med regelmæssig aftagende Amplitude.

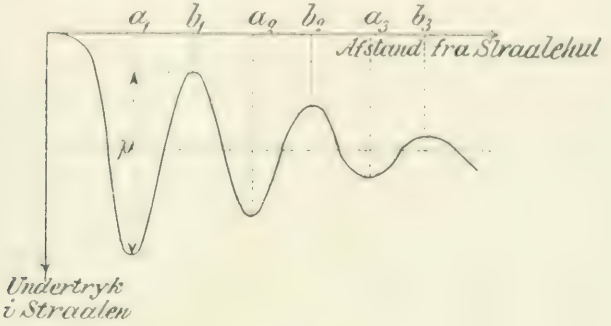


Fig. 2.

Nu fandt jeg, at de Partier $a_1\,b_1$, $a_2\,b_2$, $a_3\,b_3$ o. s. v., hvor Trykket vokser (Undertrykket aftager), repræsenterer en Art Instabilitetsomraader, der kan benyttes ved Startning af Luftsvingninger paa de Maader, der nu skal forklares.

Dersom en vilkaarlig Beholder B Fig. 3 forbindes med Pitotapparatets Kapillar eller bedre med et Glasrør trukket ud i en Spids med Lysning mindre end Straalens Diameter, og Kapillar eller Spids føres ind i et af Omraaderne $a_1\,b_1, a_2\,b_2$ ... med Mundingen vendt mod Straalen, vil Beholderen periodisk fylde sig med Luft og atter udtomme denne Luft. Perioden afhænger af Beholderens Størrelse, det valgte Instabilitetsomraade, af Stedet i dette og af Trykket i det Reservoir, hvorfra Luften strømmer til Straalen. Perioden kan ved Ændring af Størrelsen af det Rum, der »lades op og udlades«, varieres f. Eks. fra 10 Sek. (eller mere) til $^1/_{5000}$ Sek. (eller mindre). De hurtige Svingninger af Luften høres naturligvis som en Tone. Vi vil i det efterfølgende betegne de anty-

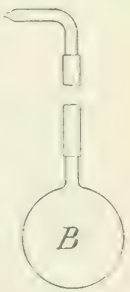


Fig. 3.

dede Luftsvingninger som Pulsationssvingninger eller Pulsationer for at adskille dem fra de Resonanssvingninger, der ogsaa kan frembringes ved Hjælp af Luftstraalen.

Resonanssvingninger kan man faa frem ved at føre Mundingen af en Resonator som den, der i Fig. 4 a nedenfor er antydet ved R, ind i et af Instabilitetsomraaderne og rette Mundingen mod Straalen. Luften i Resonatoren vil da svinge med Resonatorens Egenfrekvens, saaledes at de dannede Lydbølger faar en Bølgebredde paa godt 4 Gange Resonatorens Dybde. Frekvensen er altsaa nu i alt væsentligt uafhængig af Instabilitetsomraadet, Stedet i dette, den udstrømmende Lufts Tryk m. m. Intensiteten af Svingningerne derimod vokser utvivlsomt med Trykstigningen p i Instabilitetsomraadet. (Se Fig. 2). Denne er vel endog i første Linie bestemmende for Trykvariationerne i Resonatoren. Da nu p kan beløbe sig til mange cm Kvægsolvtryk, saa forstaar man, at Lydsvingningerne kan blive yderst intensive. Hvad Frekvensen angaar, har jeg med Anvendelse af en Straale af atmosfærisk Luft frembragt Resonanssvingninger — altsaa rene akustiske Svingninger — med op til 130000 hele Perioder pr. Sek. Med en Brintstraale har jeg været i Stand til at fremstille intensive Lydsvingninger paa 340000 Perioder, og der vil næppe være noget i Vejen for at naa Svingningstal paa 1 Million eller derover. Jeg er da af den Anskuelse, at man i Luftstraalen i Forbindelse med en Resonator som den antydede har et Middel til at frembringe rene, akustiske Svingninger af større Intensitet, større Regelmæssighed og af højere Frekvens, end det hidtil har været muligt. Jeg har derfor fundet det Umagen værd nærmere at undersøge Betingelserne for Fremstillingen af Svingningerne for derved at fremskaffe det nødvendige Grundlag for den rationelle Konstruktion af en akustisk Generator efter det ovenfor antydede Princip. Nedenfor skal der gives en Oversigt over disse Undersøgelser.

Først vil der dog være Grund til at søge at opnaa et Indblik i Luftsvingningernes Mekanisme.

2. Luftsvingningernes Mekanisme.

I Fig. 4a er tegnet et Billede af, hvorledes man maa tænke sig Straalen ved den Tryklordeling, som er antydet i Fig. 4b. Paa de Steder, hvor Undertrykket er størst, er Straalen tykkest; der, hvor det er mindst, er den tyndest. I de Dele af Straalen, hvor Undertrykket er aftagende, altsaa i Instabilitetsomraaderne, bevæger Luftdelene sig ind mod Straalens Akse, saaledes som det er antydet ved Pile. Paa den modsatte Side af Trykminimum bevæger Delene sig udad. Vi vil nu først antage, at Mundingen af en Beholder som den i Fig. 3 viste anbringes i et Instabilitetsomraade. Det ses da, at Luftdelene fra alle Sider søger ind imod Beholderens Munding. Beholderen faar altsaa tilført en vis Luftmasse, og Trykket vokser i den. Naar Beholderen er bleven fyldt til samme Tryk, som der hersker udenfor Mundingen i Straalen, vil der ske en Opstemning af Luft foran Mundingen. Denne Opstemning vil, tænker jeg mig, splitte Straalen, saaledes at dens Dele søger udenom Mundingen. Herved er Trykket mod denne fjærnet, og den indespærrede Luft vil udvide sig og strømme ud af Beholderen. Naar Luften er blæst ud, indtræder igen normale Forhold foran Mundingen. Luftstraalen rettes atter mod denne, og Spillet gentages. Ved en Resonator som den i Fig. 4a viste, vil man forklare Fremkomsten af Resonatorens Egensvingninger i det væsentlige som ved den almindelige Fløjte. Luftstraalen frembringer en Fortætningsbølge, der reflekteres fra Resonatorens Bund og splitter Straalen ved Tilbagekomsten til Mundingen.

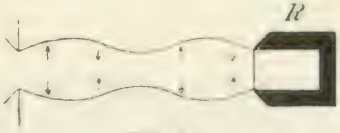


Fig. 4a.

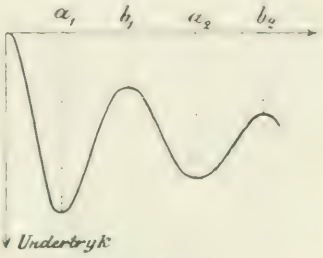


Fig. 4b.

Straalen genoprettes ved Tilbagekomsten til Mundingen af den efterfølgende Fortyndingsbølge. Naar Resonanssvingningerne trods Udstraaling og Tab kan vedligeholdes, ligger det i, at det Arbejde, Straalen udfører paa Luften i Resonatoren i den Del af Perioden, hvor Straalen er rettet ind imod Mundingen, er større og rimeligvis meget væsentlig

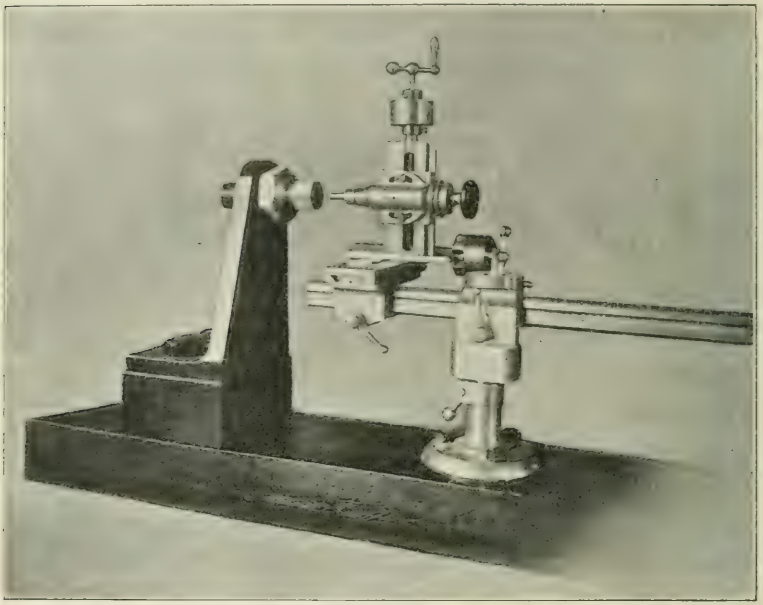


Fig. 5.

større end det Arbejde, Luften i Resonatoren har at udføre i den Del af Perioden, hvor Straalen gaar udenom Mundingen.

3. Experimentale Undersøgelser over Luftstraalens Tryk-variationer.

Jeg skal herefter omtale en Række Forsøg, der blev foretaget som Grundlag for den nye akustiske Generator. Forsøgene falder i to Grupper: en første, der blev udført med tyndere

Luftstraaler og mindre Overtryk, og en anden, ved hvilken der arbejdedes med tykkere Straaler og i Almindelighed større Overtryk. Ved den første Gruppe Forsøg leveredes Trykluften af en lille Kompressor med Vindkedel. Naar Kompressoren

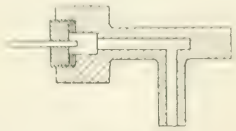


Fig. 6 a.

Fig. 6 b.

blev trukket af en Elektromotor paa 1/6 H. K., kunde den opretholde et Overtryk i Vindkedlen paa indtil 2 à 2.5 Atm. ved et Straalehul paa ca. 0.7 mm. Ved den anden Forsøgsrække stod en større Kompressor til Raadighed, saaledes at man kunde arbejde med Overtryk paa indtil 8—10 Atm. og Straalehuller paa 1.5 mm eller derover. Ved Undersøgelsen af Straalen benyttedes iøvrigt det i Fig. 5 gengivne Apparat. Paa en svær Jærnbjælke er monteret en Opstander, gennem hvilken et kort Rør er ført. Røret ender i et Hoved, i hvilket det straaledannende Element kunde skrues. Foruden Straalerørets Opstander bærer Jærnbjælken en anden Opstander med en vandret Styreskinne. Paa denne kunde en tredobbelt Slæde forskydes

Fig. 7.

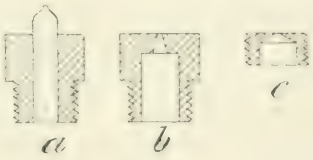


Fig. 8.

henimod eller bort fra Straaleroret. Den ene Slæde bærer en Patron, i hvilken Sonden til Undersøgelse af Luftstraalen kunde spændes fast. Ved Hjælp af de tre Slæder kunde Sonden anbringes paa et vilkaarligt Sted i Straalen, og dens Stilling kunde aflæses paa Slædeskruernes inddelte Hoveder. Slæderne med Styreskinne og Opstander var laant fra en Præcisionsdrejebænk, hvis Forsætter de udgjorde.

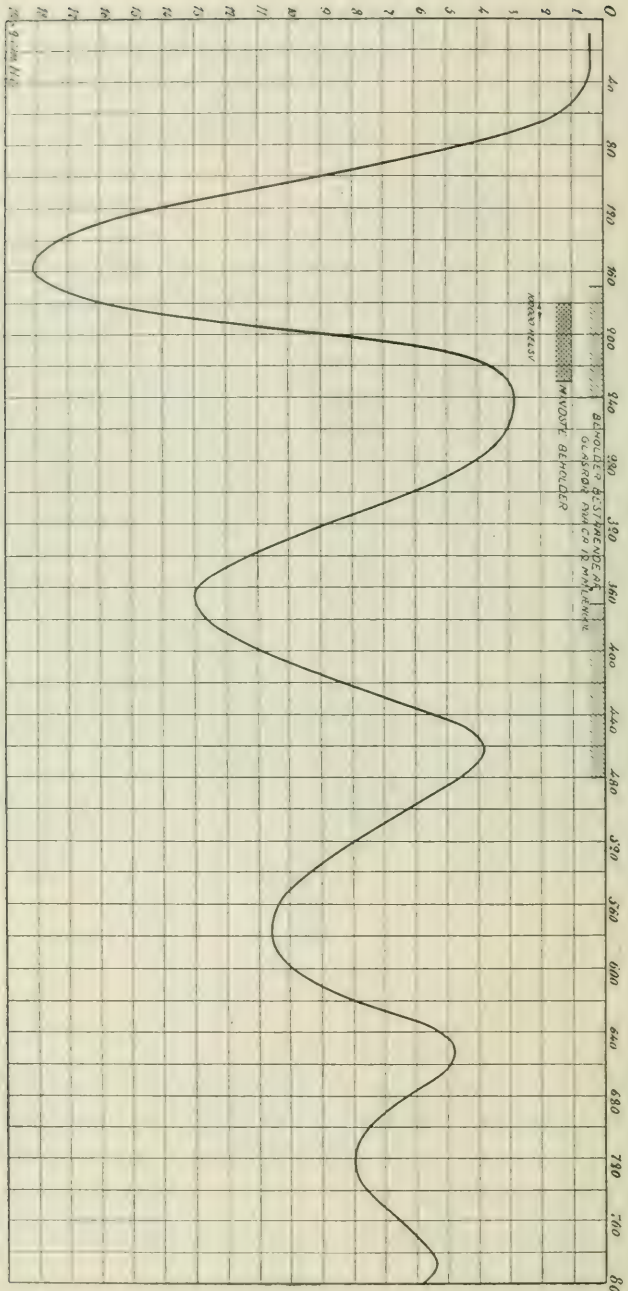

DYNAMISK TRYKKURVE. OVERTRYK 144.0 CM Hg. STRAALERØR GLASSPIDS MED LYSNING 0.535 MM
0
40
80
120
160
200
240
280
320
360
400
440
480
520
560
600
640
680
720
760
800
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
BLÆKOLIE-RESISTANCEKURVE AF GLASTØD
NYESTE BEHOLDER
ÆLDRE BEHOLDER

Fig. 9.

I Fig. 6—8 ses noget Tilbehør til Forsøgsapparatet. Fig. 6 a fremstiller Hovedet af Apparatet til Undersøgelse af Trykvariationerne i Straalen. I dette kunde der skrues en Plade, gennem hvilken Sonden var ført. Sonden bestod, naar Summen af det dynamiske og statiske Tryk skulde maa-

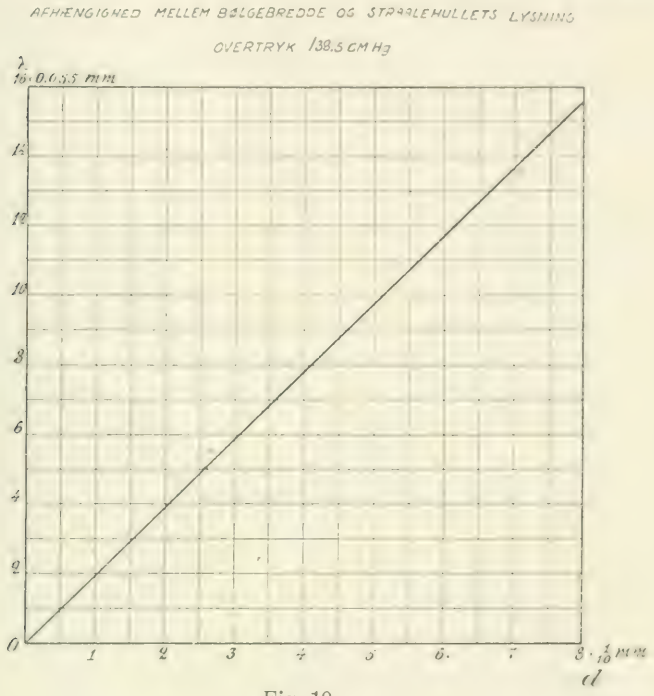


Fig. 10.

les, i Almindelighed af et fint for Enden aabent Staalkapillar ca. 10 mm langt og med en Lysning paa ca. 0.2 mm. Naar det drejede sig om at maale det statiske Tryk alene, benyttedes et lignende Kapillar; men dette var nu lukket for Enden og til Gengæld gennemboret paa tværs som antydet i Fig. 6 b. Kapillarets ydre Diameter var ca. 0.6 mm. — Fig. 7 viser en indkapslet Glasspids, der benyttedes ved Studium af de ovenfor antydede Pulsationer. I Fig. 8 a—c ses endelig tre normale Former for det straaledannende Element, i a en Glasspids lakket

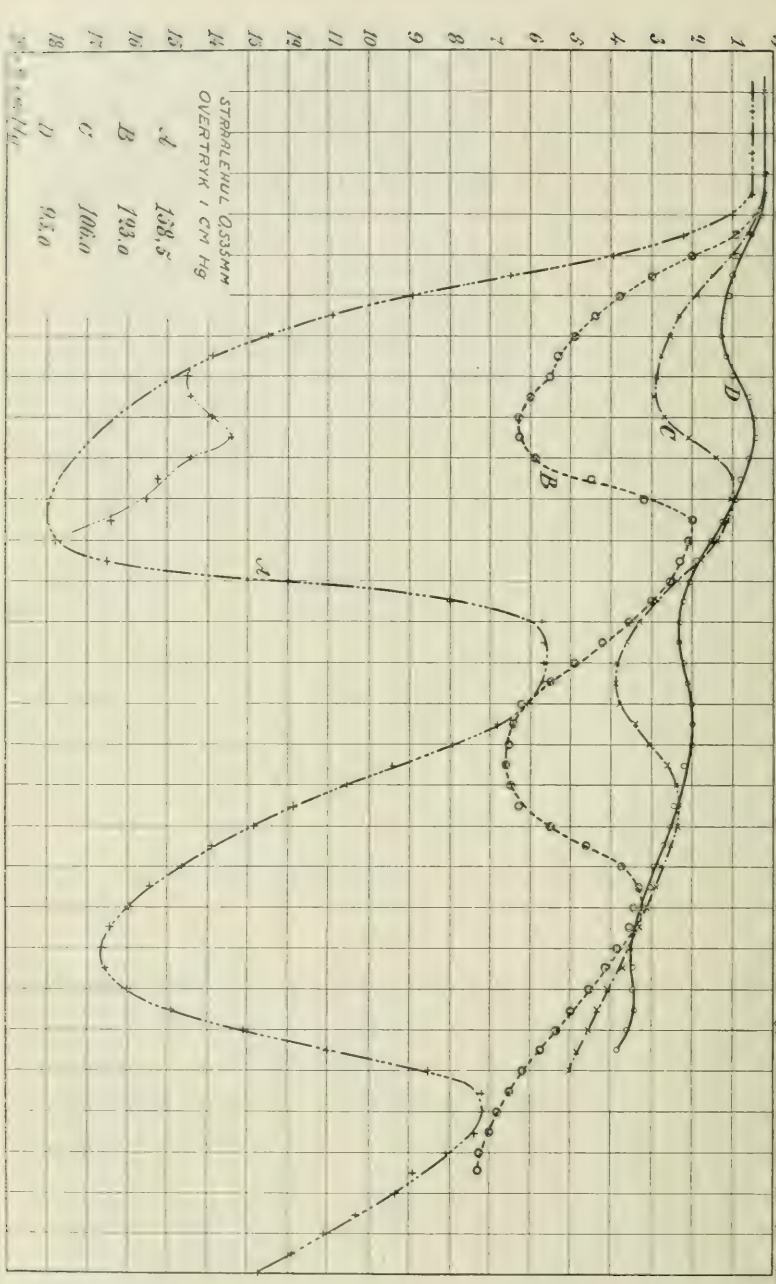

STRÅLERØR Ø,535MM
OVERTRYK I CM Hg
A 138,5
B 193,0
C 306,0
D 0,5,0
A
B
C
D

Fig. 11.

fast i en gennemboret Skrue, i *b* et i Metal boret svagt konisk Hul og i *c* en konisk Boring med større Topvinkel.

Til Maaling af Trykket benyttedes ved mindre Tryk i Almindelighed det allerede i Fig. 1 antydede Differens-Kvægsølvmanometer. Ved højere Tryk brugtes et Præcisionsmetalmanometer. I visse Tilfælde maaltes Trykkene ogsaa ved et simpelt U-formet Kvægsølvmanometer.

For Kortheds Skyld vil vi i det efterfølgende betegne Kurver, der er optagne ved det simple Pitotapparat, altsaa Kur-

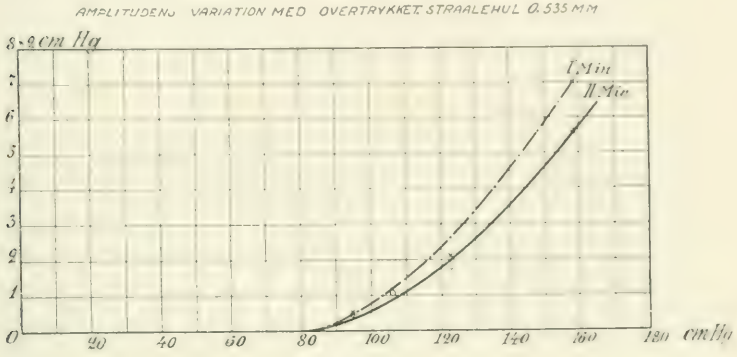


Fig. 12.

ver, der gengiver Summen af det dynamiske og det statiske Tryk, som dynamiske Kurver, medens vi vil betegne Kurver optagne ved en Sonde med Tværboring som statiske Kurver. Ved tynde Straaler kunde selvfølgelig kun de dynamiske Kurver optages. Nogle Kurver af denne Art skal først gengives.

Fig. 9 viser en dynamisk Kurve for en Luftstraale fremstillet ved en Glasspids (Fig. 8a) med en Lysning paa 0.535 mm ved et Overtryk i Vindkedlen paa 141 cm Hg. Absissen giver Afstanden fra Straalehullet maalt paa en Skala, hvor 100 Inddelinger betød 0.275 mm. Ordinaten er Differensen mellem det af Pitotapparatet angivne Tryk og det hydrostatiske Tryk i Reservoiret *R* Fig. 1. Trykdifferensen er maalt i cm

Kvægsølvsøjle og afsat nedad for derved at opnaa, at et stigende Tryk i Straalen afbildes ved en stigende Kurvegren. Det vil forstaaes, at Kurven tillader en sikker Udmaaling af Bølgebredden λ for de staaende Bølger. De to første Bølger giver for λ Værdien

$$\lambda = 0.605 \text{ mm}.$$

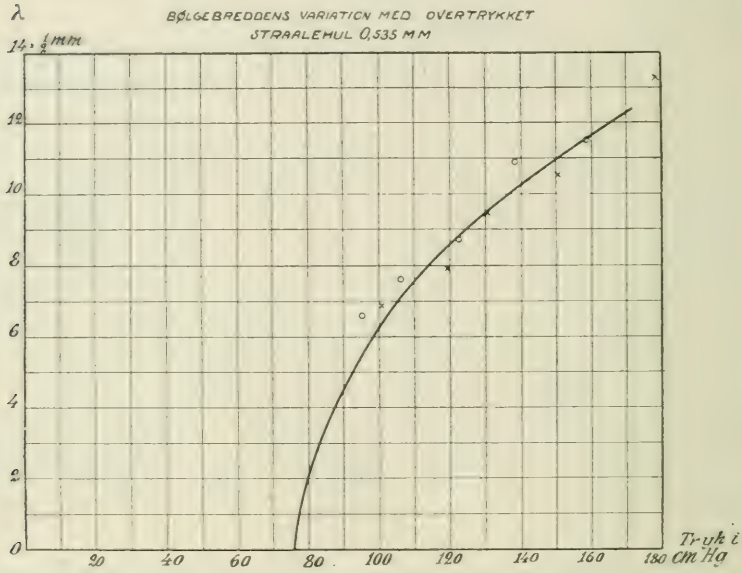


Fig. 13.

Denne Værdi stemmer ikke godt med den, der beregnes af den af Emden angivne Formel

$$\lambda = 0.88\ d\ \sqrt{p - 0.9},$$

hvor d betegner Straalehullets Diameter maalt i mm og p Overtrykket i Reservoiret maalt i Atmosfærer. Emdens Formel giver nemlig for λ i det ovenfor betragtede Tilfælde 0.46 mm, naar 141 cm Hg. sættes lig 1.85 Atm. Væsentlig bedre stemmer mine Maalinger med Prandtls Formel, der i Stedet for Emdens Faktor 0.88 har en Faktor paa ca. 1.2. Beregnes λ af denne, faaes 0.63 mm. Iøvrigt viser Fig. 10, at Bølgebredden som fordret er proportional med d. Kurven giver

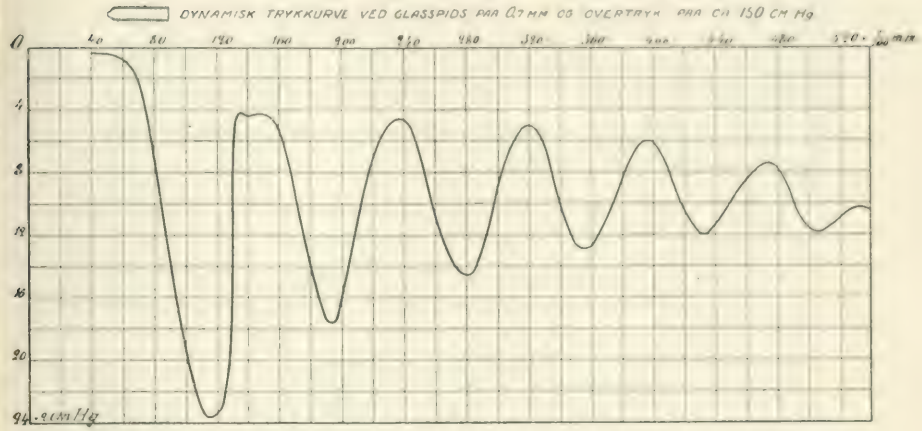


Fig. 14.

svarende til $d = 0.8$ mm og Forsøgstrykket $p = 1.82$ Atm. (138.5 cm Hg.) Værdien 0.858 mm for λ, medens Emdens Udtryk giver 0.67 mm og Prandtls 0.91. Det maa da formentlig sluttes, at Straalerne ved de her anstillede Forsøg har nærmet sig mere end Emdens til den Tilstand, der forudsættes af Prandtls Teori. Fig. 11, hvor 100 Inddelinger i Abscissen ogsaa betyder 0.275 mm, viser herefter, hvorledes den dynamiske Kurve ændres med Overtrykket. Ved Udmaaling paa Fig. 11 fandtes den Variation af Bølgeamplituden med Overtrykket, der er gengivet i Fig. 12 I og II, hvor I svarer til første, II til andet Minimum. Det vil ses, at Amplituden vokser med Overtrykket efter en Kurve af parabolsk Karakter. Amplituden bliver Nul for et Overtryk omkring 1 Atm. stemmende — naar Hensyn tages til Usikkerheden paa Bestemmelsen

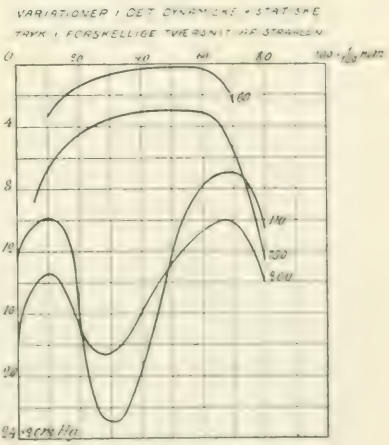


Fig. 14 a.

af Parablens Toppunkt — med Emdens Formel. Af Fig. 11 ses det, hvorledes Bolgebredden aftager, naar Overtrykket sættes ned. I Fig. 13 er Bolgebreddens Variation med Overtrykket i Reservoiret indtegnet. Gennem de iagttagne Punkter kan man lægge en Parabel, der vil skære Abscisseaksen ved ca. 1 Atm. i god Overensstemmelse med det forrige Forsøg og nogenlunde stemmende med Emdens Formel.

For den akustiske Generators Skyld syntes det af Vigtig-

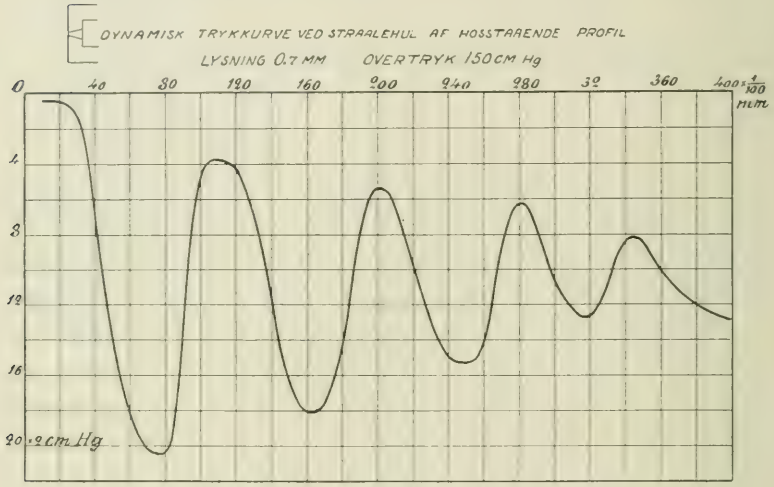


Fig. 15.

hed at faa afgjort, om Straalehullets Længdeprofil var af væsentlig Indflydelse paa Trykvariationerne. Der blev derfor udfort en Række Forsøg med forskellige Straalehuller. Forsøgene er gengivne i Fig. 14—17. I hver af de grafiske Fremstillinger er Straalehullets Profil indtegnet. Alle Forsøg udfortes ved samme Overtryk paa ca. 150 cm Hg. Man vil bemærke, at Glasspidsen i Fig. 14 ubetinget giver det mest regelmæssige og kraftigst udviklede Sæt af Bolger. Ogsaa den svagt koniske Boring i Fig. 15 giver imidlertid intensive Svingninger. Den stærkt koniske Boring i Fig. 16 giver en højst uregelmæssig Trykvariation, og ved de cylindriske Boringer i Fig. 17 *A* og

B er der det ejendommelige, at der i selve Boringerne tabes et ikke ubetydeligt Tryk. Bølgekurven faar derved et Udseende svarende til et mindre Overtryk end det paa Reservoirets Manometer aflæste. Den uregelmæssige Bølgeform i Fig. 16 gav Anledning til en Undersøgelse af Variationen i Pitotap-

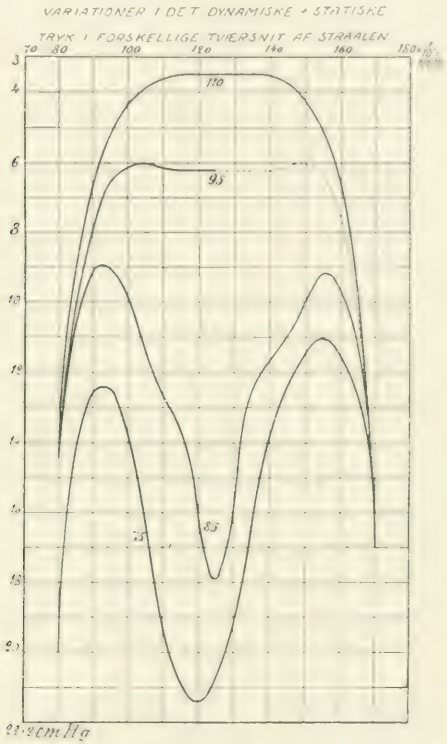


Fig. 15 a.

paratets Visning, naar Sonden førtes tværs igennem Straalen i en Diameter. Ved denne Undersøgelse opklaredes Aarsagen til Uregelmæssigheden fuldstændigt. Det viste sig nemlig, at Variationen over forskellige Diametre havde den i Fig. 16 a gengivne Karakter. Det vil ses af denne Figur, paa hvis enkelte Kurver Beliggenheden af den paagældende Diameter er angivet ved den tilsvarende Abscisse i Fig. 16, at Trykket

i Kurvens Maximumspunkter er konstant over den største Del af Tværsnittet, medens det i Minimumspunkterne har et Minimum inde i Straalen og Maximum ude ved Overfladen. Denne Struktur finder utvivlsomt sin Forklaring i den Mach-Prandtlske Teori for de diagonale Bølger i Straalen. Ved normale Straaler, som de i Fig. 14 og 15 undersøgte, ligger Minimum som det fremgaar af Fig. 14 a og Fig. 15 a i Aksen, og Tværkurven

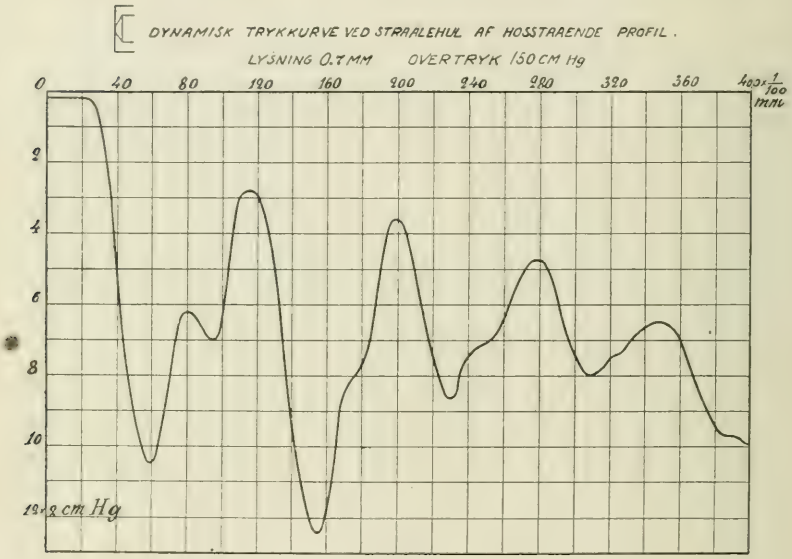


Fig. 16.

er symmetrisk med Hensyn til Midtpunktet. Er Straalen derimod af en eller anden Grund dissymmetrisk, bliver Tværkurven det ogsaa. Et Eksempel paa en saadan Straale haves netop i Fig. 16. Dissymmetrien berører ikke i væsentlig Grad Tværkurverne svarende til Rækken af Trykmaxima, men derimod i høj Grad Minimumstværkurverne. Det vil da forstaaes, at man, naar man følger Trykvariationen i Aksen, meget vel kan faa en Kurvetype frem som den i Fig. 16 viste.

Vi gaar herefter over til at betragte Forholdene i Luftstraalen ved større Overtryk. Fig. 18 viser tre dynamiske

Kurver for en Straale fremstillet ved den samme Glasspids paa 0.7 mm, der benyttedes i Forsøget afbildet i Fig. 14. I Fig. 18 forestiller Ordinaten Straalens dynamiske plus statiske Tryk aflæst direkte paa et Metalmanometer i Atmosfærer. Ordinaten svarende til Absissen Nul giver samtidig Overtrykket i Reservoiret. Ved et Overtryk paa 2.2 Atm.

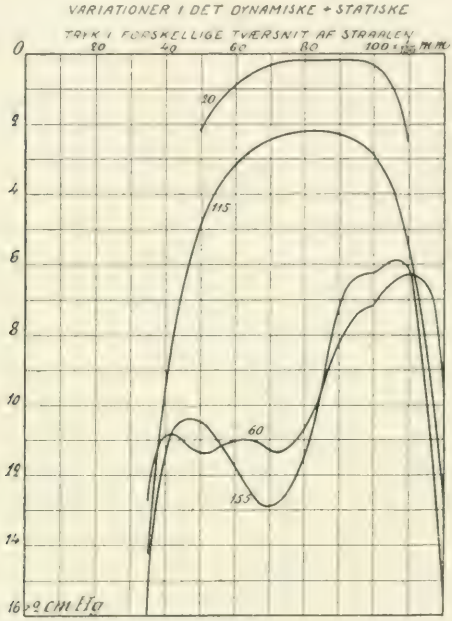


Fig. 16 a.

faaes atter i Hovedsagen en regelmæssig periodisk Kurve. Dog er Forholdene paa Straalens første Del ikke helt regelmæssige. Der iagttages her et Trykfald spændende over mere end én Bølgebredde. Dette Begyndelsesfald er endnu mere udpræget ved 5.2 Atm.' Overtryk. Samtidig er de paafølgende akustiske Bølger her mindre regelmæssig udviklede omend fuldkommen tydelige. Ved 8 Atm.' Overtryk faas derimod en næsten aperiodisk Variation i Trykket. Kun paa den allersidste Del af Straalen ses Spor af Bølger. Ganske lignende Trykvariationer

iagttoges, som det fremgaar af Fig. 19, ved en sværere Straale paa 1.5 mm fremstillet ved en Glasspids. Ved en svagt konisk Boring paa 1.5 mm fandtes endelig de Kurver, der er gengivne i Fig. 20. De akustiske Bølger er her enten udviskede eller højst uregelmæssige. Ved de sværere Straaler var det muligt at optage Kurver for det statiske Tryks Variation ved Hjælp af Sonden med Tværboring. Til Trykmaalingen anvendtes nu et aabent Kvægsølvmanometer. For de Straalehuller, der

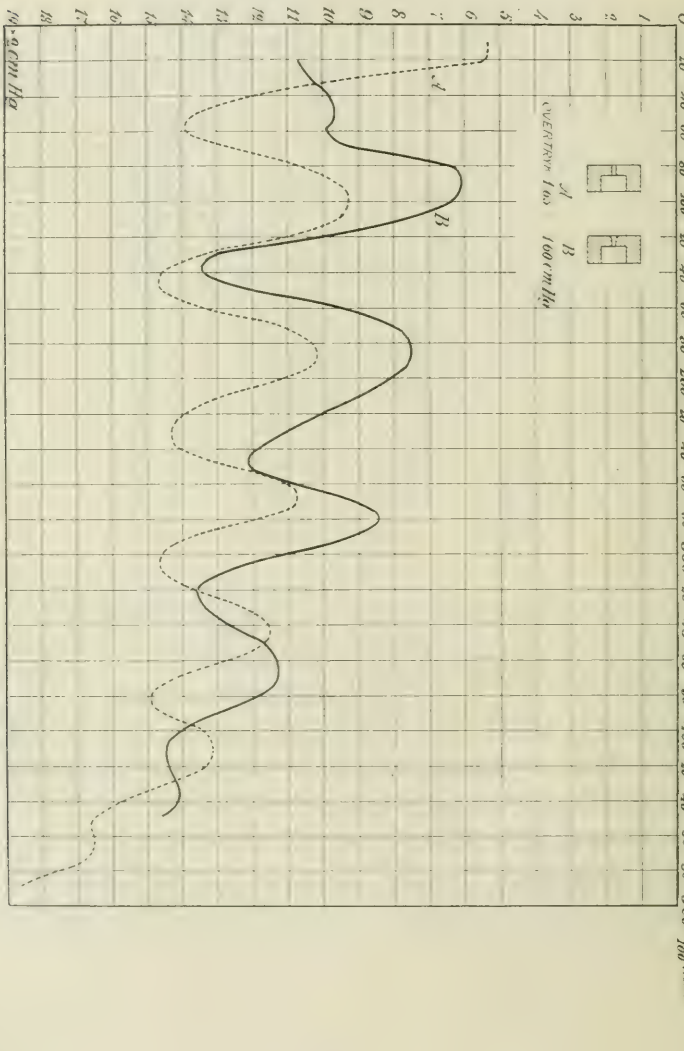


Fig. 17.

blev benyttede i Forsøgene Fig. 19 og 20, fandtes de to Kurver *A* og *B* Fig. 21. Man kunde tænke sig, at de uregelmæssige Bugter paa Kurverne repræsenterede Usikkerhed. Det er dog i Hovedsagen ikke Tilfældet, hvad der tydeligt ses af *B'*, der viser en Gentagelse af *B*. *B'* er forskudt lidt i Forhold til

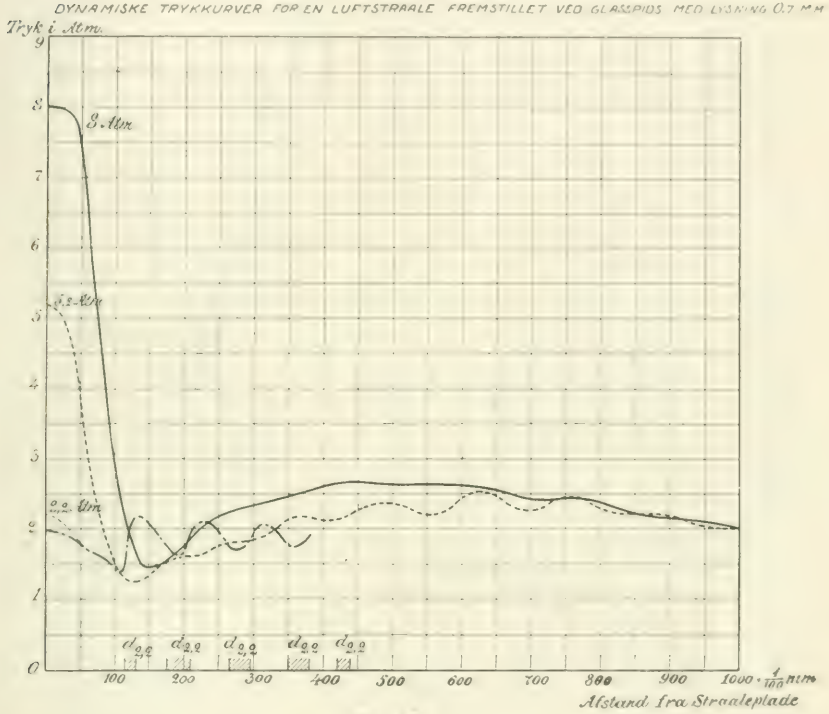


Fig. 18.

B, men har ellers i alt væsentligt dennes Karakter. Man vil lægge Mærke til, at det statiske Tryk lige udenfor Straalehullet synker under Nul; d. v. s. der optræder paa dette Sted i Straalen et Undertryk. Det genfindes i Fig. 22, i hvilken Figur der er indtegnet to sammenhørende Kurver for det statiske plus det dynamiske Tryk (Kurve *B*) og for det statiske alene (Kurve *A*). Overtrykket har her været saa lavt, at de periodiske Bølger i den første Kurve har været vel udviklede. I

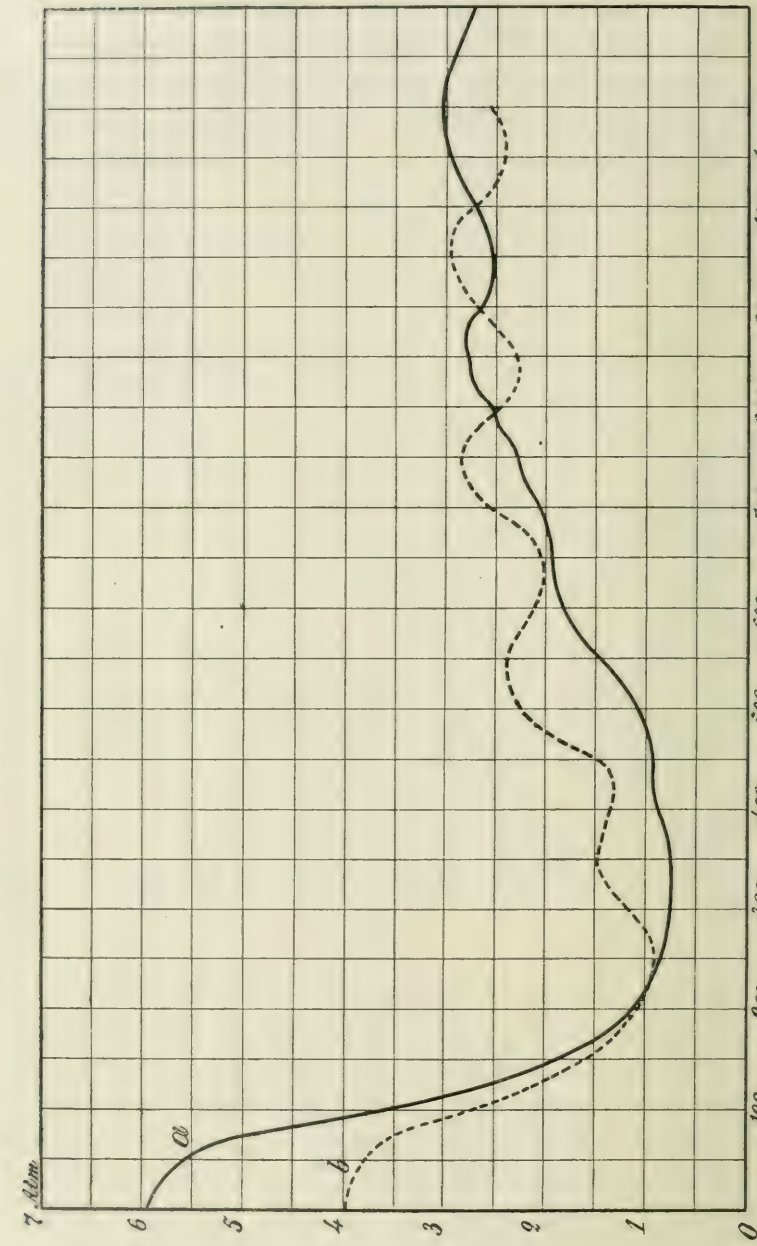

DYNAMISKE TRYKKURVER VED GLASSPIDS PAA CA 1.5 MM
7 Atm
6
5
4
3
2
1
0
a
b
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000 × 1/100 mm

Fig. 19.

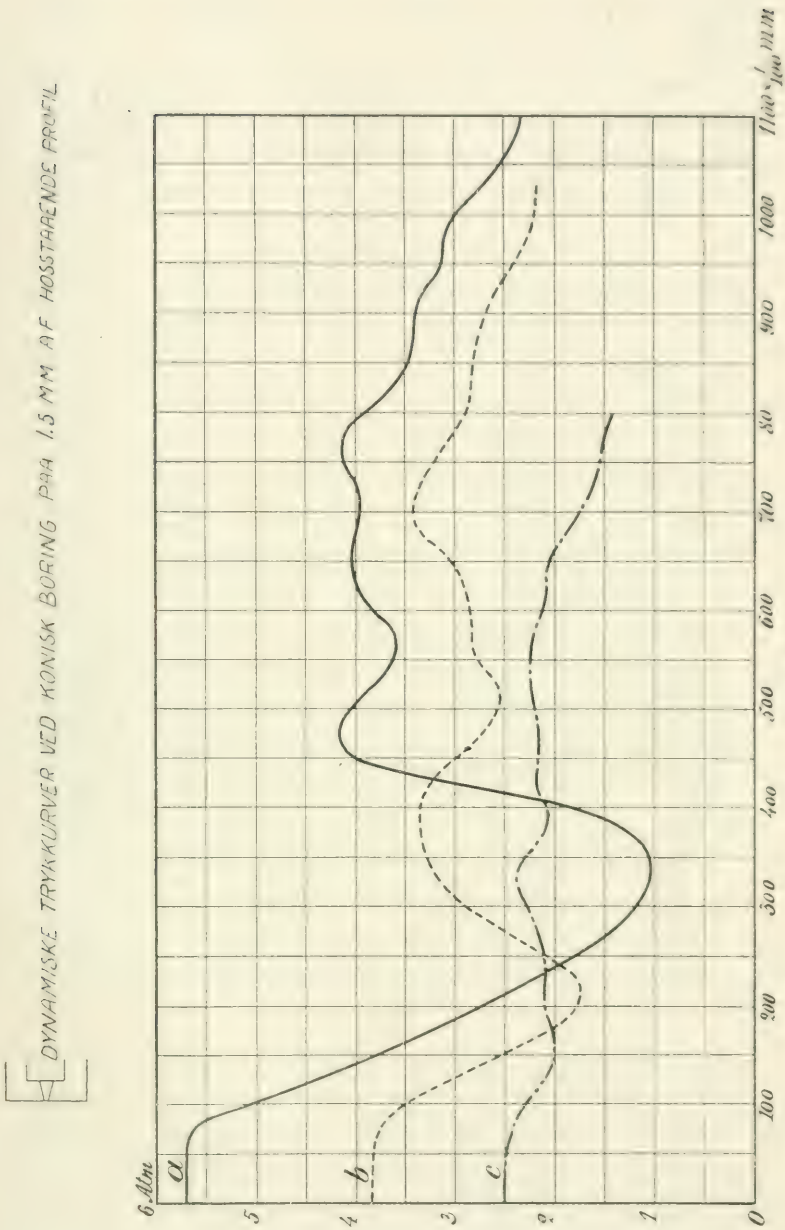

DYNAMISKE TRYKKURVER VED KONISK BORING PAA 1.5 MM AF HOSSTAAENDE PROFIL
6 Mm
a
b
c
5
4
3
2
1
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100 1/100 MM

Fig. 20.

den statiske Kurve er Periodiciteten, som det vil ses, meget udvisket.

Vi har ovenfor sammenlignet vore Forsøg ved lavt Tryk med Emdens. De sidst anførte Forsøg ved højt Tryk og specielt Forsøgene over det statiske Tryks Variation kan passende sammenlignes med de af Stodola udførte Undersøgelser. Sto-

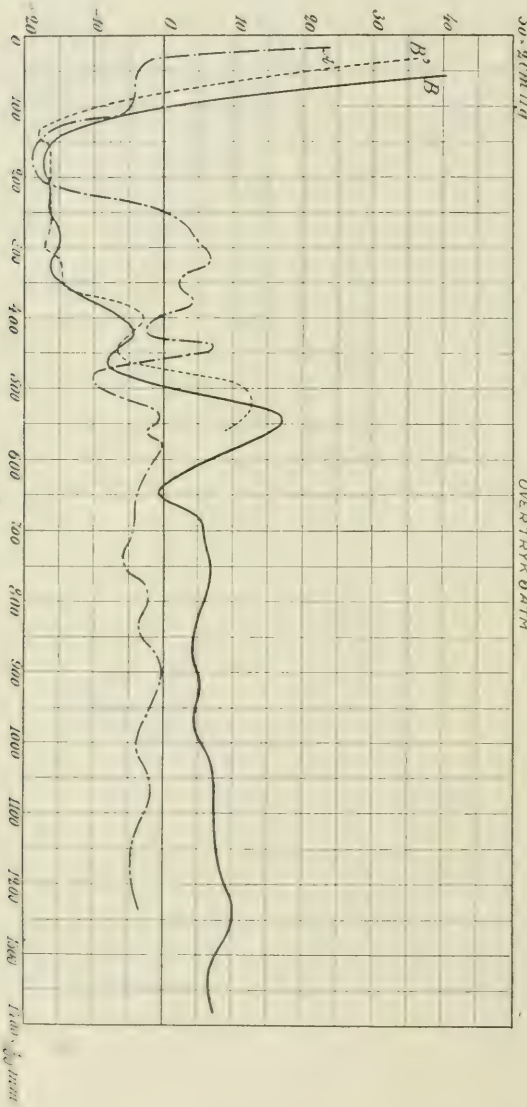


Fig. 21.

DOLA undersogte de statiske Trykvariationer i en Straale, der under et Tryk paa ca. 7 Atm. traadte ud i et Rum, hvor Trykket kunde varieres. Fig. 23 gengiver en Række af hans Forsog. . Den lille Figur til højre viser Straalehullet og Sonden. Som det ses, finder STODOLA ved højt relativt Over-

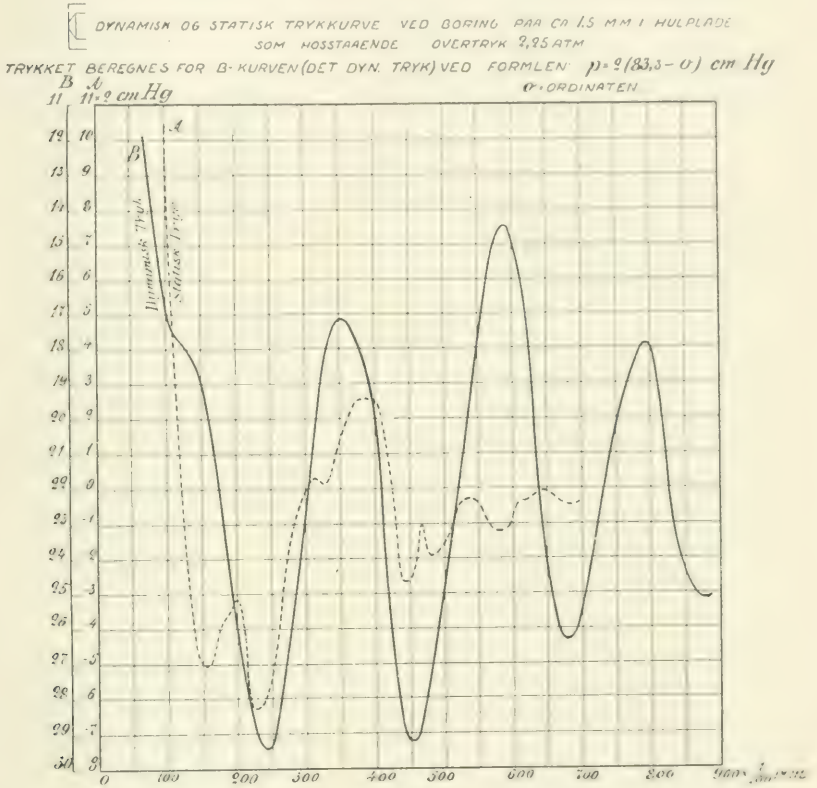


Fig. 22.

tryk Kurver, der i Hovedsagen har den samme aperiodiske Karakter som de ovenfor fremstillede. Ved et Overtryk ca. 2 Gange storre end det ydre Tryk finder han udprægede periodiske Svingninger. Af disse Svingninger er der tydelige Spor i Fig. 22, omend Svingningerne er stærkt fortrukne. Ved det her afbildede Forsog har Overtrykket netop været ca. det dobbelte

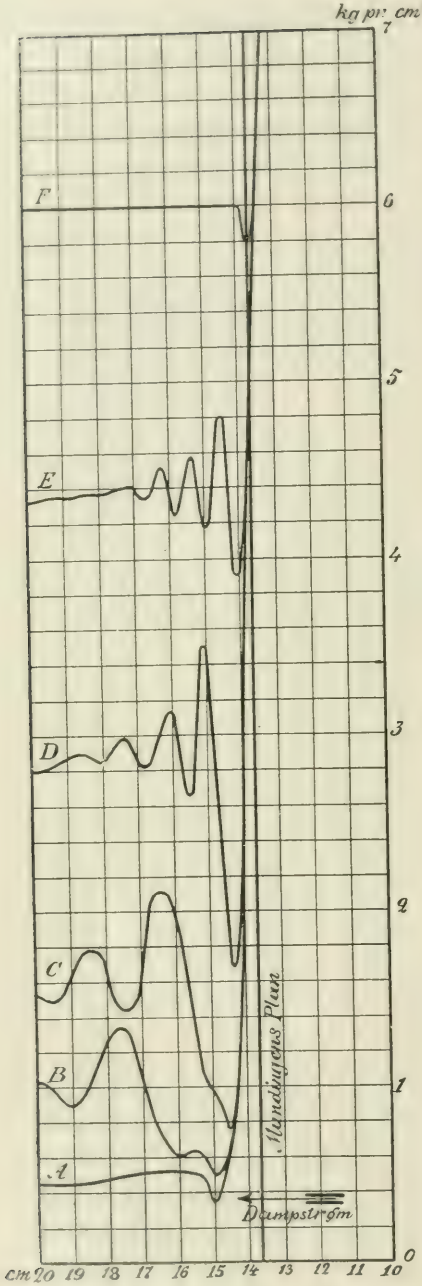
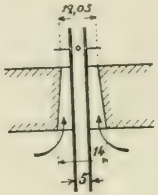


Fig. 23.

af det ydre Tryk, der i vore Forsøg ikke kunde varieres. Iøvrigt vil det bemærkes, at udpræget periodiske Svingninger i de dynamiske Kurver i Hovedsagen kun fremtræder ved Overtryk paa omkring 2 Atmosfærer. Jeg drager da heraf og af Stodolas Forsøg den Slutning, at Udviklingen af udprægede periodiske Trykvariationer i Hovedsagen er bundet til et bestemt Forhold mellem Trykkene paa de to Sider af Straalehullet, et Forhold paa ca. 3 : 1.



4. Studier over Instabilitetsomraadernes Beliggenhed og de frembragte Svingninger.

Ved Optagelsen af de ovenfor gengivne Kurver over Variationen af det dynamiske Tryk fra Sted til Sted i Straalens Akse blev Grænserne for Instabilitetsomraaderne ofte bestemt

og indtegnede i de grafiske Fremstillinger. Bestemmelsen foretoges til at begynde med, efter at den dynamiske Kurve var optaget, idet Pitotsonden erstattedes med Resonatoren eller med den i Fig. 7 antydede Glasspids forbunden med et Hulrum af passende Størrelse. Paa denne Maade var det imidlertid

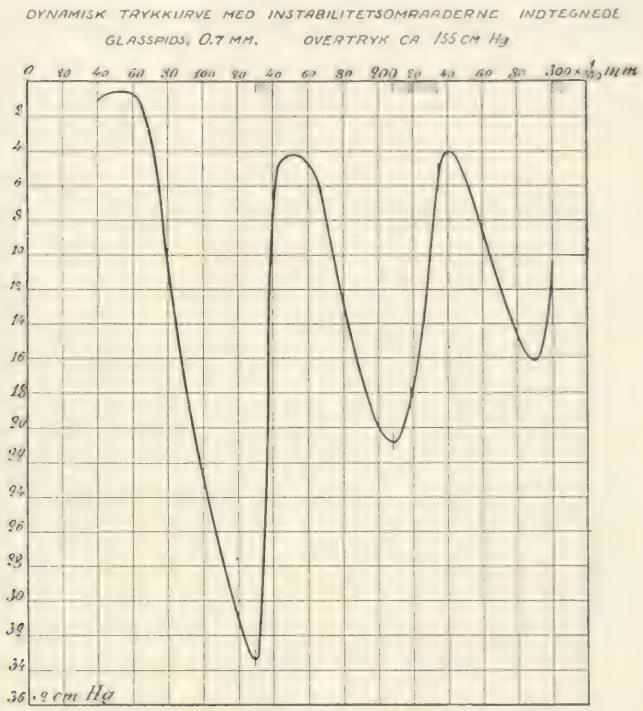


Fig. 24.

ret vanskeligt at faa Grænserne nøjagtig fastlagt. Overtrykket kunde nemlig let ændre sig noget mellem Optagelsen af Kurven og Bestemmelsen af Grænserne, og tillige var det svært med Sikkerhed at sige, hvor Nulstillingerne for Pitotsonden resp. Resonatoren eller Glasspidsen laa. Heri maa Grunden formentlig søges til, at man, som det fremgaar af Fig. 9, hvor Instabilitetsomraaderne er givne ved Skravering, kunde finde, at disse gik noget ud over Maximum af Trykkurven. I

Fig. 9 er der, som det ses, for det første Omraades Vedkommende udført Forsøg med to forskellige Luftbeholdere. De var fremstillede af ca. 3—4 mm vide Glasrør, der var lukkede i den ene Ende og i den anden trukket ud i en »Spids«. Den »mindste Beholder« var nogle faa mm³ stor. Den største af Beholderne var ikke større, end at dens Pulsationer var hørlige som Toner. Ved den mindste var der maaske overhovedet ikke Tale om

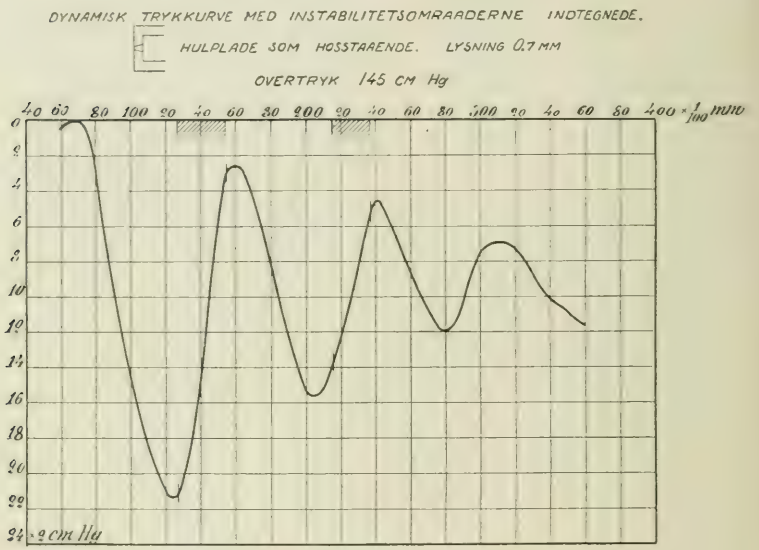


Fig. 25.

Pulsationer, men om Egensvingninger. Naar dens Glasspids anbragtes i Begyndelsen af første Interval (nærmest Straalehullet), gav den indenfor det lille Omraade, der er vist i Figuren, en ren Overtone paa ca. 100000 Helsvingninger pr. Sek.

Senere bestemte jeg ved en Række Forsøg Instabilitetsomraaderne samtidig med, at Trykkurverne optoges. Det skete paa den Maade, at der paa Slangen fra Pitotsonden til Manometret anbragtes en Sideledning, der førte til en Luftbeholder af passende Størrelse. Ved Optagelsen af et Punkt af Trykkurven var der lukket for Sideledningen.

Naar det skulde undersoges, om Pitotsondens Munding befandt sig indenfor Instabilitetsomraadet, aabnedes der for Sideledningen, medens der lukkedes af for Manometret. Ved Forsogene maatte der anvendes en relativ vid Pitotsonde bestaaende af en Glasspids. For at undgaa Pulsationer i Manometret blev der mellem dette og den omtalte Sideledning indskudt et Kapillarror, hvis Modstand gjorde Svingningerne aperiodiske. Fig. 24 og 25 viser Resultater af Bestemmelser efter denne Metode. Som det ses, ligger Instabilitetsomraaderne nu udelukkende indenfor de Dele af Kurven, hvor Trykket — det dynamiske plus det statiske — vokser.

Mindre simpelt viste Forholdene sig at være ved Straaler frembragt ved større Overtryk. Der skal her først henvises til Fig. 18. Ved det laveste Overtryk paa 2.2 Atm. genfinder vi den periodiske Fordeling af Instabilitetsomraaderne $d_{2.2}$, $d_{2.2}$ . . Ialt er 5 Omraader iagttagne. (Der bør ikke lægges for stor Vægt paa Omraadernes Grænser, da disse ikke er bestemt direkte i Forbindelse med Kurven). Sættes nu Trykket op, breder Omraaderne sig ud og flyder mere eller mindre over i hinanden. Ved Trykket 5.2 Atm. kunde man dog endnu meget tydelig skelne Variationer i Styrken af Egensvingningerne for den Resonator, ved hvilken Instabilitetsomraaderne undersogtes. Resonatoren begyndte at svinge ved Abscissen 270. Ved 530 var der et kendeligt Minimum svarende til den affaldende Del af den akustiske Bølge. Derpaa steg Lydintensiteten atter for igen at faa et Minimum omkring 660. Endelig iagttoges et næsten fulstændig isoleret Svingningsomraade mellem 710 og 760. De to sidste Svingningsomraader svarer ganske ojensynlig til de opstigende Dele af to Bølger. Ved Trykket 8 Atm. var Variationerne i Resonatorens Svingningsintensitet næsten udvisket. Ved samme (horlige) Resonator som benyttedes ved Trykket 5.2 Atm. begyndte Svingningsomraadet ved 350 og gik til 620. Derefter fulgte atter et mindre, isoleret Omraade fra 660 til 700. Ved en Resonator, der gav

en noget højere Tone, som konstateredes ved Støvfigurer, iagttoges Begyndelsen af Instabilitetsområdet allerede ved 230, og det strakte sig til ca. 900. Maaske kunde der udenfor dette ubrudte Område spores et mindre mellem 950 og 1050.

Ved Forsøget i Fig. 19 begyndte Resonatoren, naar Overtrykket var 6 Atm., at give sin Overtone ved 175. Ved 240 slog den over i Grundtonen. Herefter iagttoges ved Kundts Støvfigurer regelmæssige Svingninger til 690. Mellem 690 og 750 var Svingningerne uregelmæssige (»Stød«). Fra 750 til op over 1100 iagttoges herefter atter regelmæssige Svingninger af Grundtonens Frekvens. Ejendommelig var den Variation, man iagttog i Længden af Lydbølger udmaalt ved Kundtrør. Mellem 340 og 640 varierede den iagttagne Bølgelængde paa følgende Maade:

340	$\lambda/2$ =	2.40	mm
440	-	2.60	-
540	-	2.65	-
640	-	2.80	-

Mellem 770 og 940 iagttoges for

770	$\lambda/2$ =	2.30	mm
820	-	2.40	-
940	-	2.40	-

Resonatorens Egensvingningstid er altsaa ikke ganske den samme overalt i Instabilitetsområdet eller i to forskellige Områder. Aarsagen hertil er sikkert at søge i Variationer i Tilstanden af Luften fra Sted til Sted i Straalen.

Ved et Overtryk paa 4 Atm.' iagttoges to Svingningsområder mellem 190 og 320 og mellem 420 og 480. De svarer øjensynlig til to opstigende Dele af Trykkurven. Atter iagttoges den karakteristiske Variation i Bølgebredden ved Kundts Rør. Saaledes fandtes for

200	$\lambda/2$	= 2.10	mm
210	-	2.15	-
220	-	2.15	-
270	-	2.50	-

Endelig studeredes Forholdene ved Straalen i Fig. 20. Ved Kurven svarende til et Overtryk paa 5.7 Atm. begyndte Resonatoren at give sin Overtone ved 180. Grundtonen hørtes først ved 280, hvorefter den kunde iagttages til ca. 910. Fra 280 til 910 varierede Bølgebredden paa følgende Maade:

280	$\lambda/2$	= 2.20	mm
310	-	2.20	-
510	-	2.50	-
610	-	2.65	-
710	-	2.65	-
810	-	2.90	-
910	-	2.60	-

Ved en anden Resonator (Nr. 7) fandtes følgende Variation.

315	$\lambda/2$	= 4.30	mm
415	-	4.50	-
515	-	4.75	-
615	-	4.90	-
715	-	5.25	-
815	-	5.30	-
915	-	5.50	-

Ved 4 Atm.' Overtryk begyndte Resonatoren at give sin Overtone ved 170. Grundtonen begyndte omkring 230 og varede med visse Variationer i Renhed og Intensitet til op mod 820.

Det er som sagt vanskeligt at finde nogen helt simpel Regel for Beliggenheden af Instabilitetsomraaderne i Forhold til de dynamiske Kurver, naar disse ophører med at være rent periodiske. I Hovedsagen er Omraadet dog øjensynlig knyttet

til den opstigende Del af Kurven, der følger efter det første store Minimum tæt udenfor Straalehullet. Men rigtignok synes Omraadet at omfatte ogsaa dette Minimum, ja maaske at strække sig et Stykke op ad det stejle Affald før Minimum. Muligvis hænger dette sidste Forhold, der kun er iagttaget ved sværere Straaler og videre Resonatorer, sammen med, at Straalen kan trænge et Stykke ind i Resonatoren.

5. Undersøgelser over Resonatoren og dens Egensvingninger.

Til Forsøg over Resonanssvingninger blev der fremstillet et stort Antal Resonatorer af den i Fig. 4a viste Type. Ved et første Sæt var Diametren i Resonatorens Boring 0.7 mm svarende til, at den hyppigst benyttede Straale dannedes ved en Glasspids med denne Lysning. Resonatorerne blev nummererede og deres Dybder udmaalt. Det sidste skete ved en Synaal. Denne blev stukket ned i Resonatoren, idet den holdtes ved en Pincet, som blev ført saa langt ned paa Naalen, at den laa an mod Mundingen af Resonatoren. Naar man herefter tog Pincetten med Synaalen op, kunde Længden fra Pincetten til Spidsen let maales med $^1/_{10}$ à $^1/_{20}$ mm' Sikkerhed paa en Maalestok. Med den antydede Samling af Resonatorer udførte jeg flere Forsøg ved relativt lave Overtryk, og disse viste, at den frembragte Tone normalt havde en Bølgebredde paa godt 4 Gange Dybden. Heraf følger, at man har at gøre med Resonatorens Egensvingning og normalt altsaa Grundsvingningen. I hosstaaende Tabeller er fire Forsøgsrækker A, B, C og D anførte.

Under Kolonnerne mærkede $\lambda/2$ I, $\lambda/2$ II, og $\lambda/2$ III er anført den halve Bølgebredde for de Svingninger, Resonatoren gav, naar dens Munding anbragtes henholdsvis i første, andet og tredie Instabilitetsomraade. Bølgebredden udmaaltes ved Kundts Støvfigurer. I Hovedsagen er Bølgebredden uaf-

Forsøgsrække	Resonator Nr.	Dybde i cm	Atmosfærisk Luft $\lambda/2$ cm I	Atmosfærisk Luft $\lambda/2$ cm II	Atmosfærisk Luft $\lambda/2$ cm III	Brint $\lambda/2$ cm	Anm.
	0	0.050	0.125	—	—	—	
	5	0.055	0.148	—	—	—	
	2	0.115	0.288	0.277	—	—	
A	3	0.095	0.313	0.289	—	—	
	4	0.150	0.404	0.400	—	—	
	1	0.160	0.426	0.438	—	—	
	6	0.180	0.464	0.445	—	0.130	
	0	0.050	0.150	—	—	—	
	8	0.050	0.145	—	—	0.050	
	3	0.100	0.271				
	12	0.202	0.525	—	—	—	
	7	0.300	0.660	—	—	0.154	
B	11	0.410	0.890	—	—	—	ikke hørlig
	9	0.570	1.170	—	—	—	netop hørlig
	13	0.804	1.750	—	—	—	hørlig
	19	1.980	4.80	4.18	4.20		
	14	1.420	3.47	3.20	3.20	0.925	
	10	1.020	2.18	2.25	—	0.655	
	13	0.804	1.93	1.88	—	—	
C	9	0.570	1.31	1.23	1.22	0.362	
	15	0.540	1.26	1.19	1.15	—	
	18	0.435	0.99	1.01	0.97	—	hørlig
	11	0.410	1.00	0.95	—	—	lige netop hørlig
	7	0.300	0.74	0.70	—	—	ikke hørlig
	8	0.050	0.17	0.15	0.15	—	
	19	1.980	4.15	—	—	—	
D	13	0.804	1.80	—	—	—	
	9	0.570	1.20	—	—	—	
	18	0.455	1.00	—	—	—	

hængig af Instabilitetsomraadet, dog spores en svag Formindskelse, naar man gaar over til et Omraade af højere Nummer. At Bølgebredden og altsaa ogsaa Resonatorens Svingningstal er uafhængig af Overtrykket i det Reservoir, hvorfra Luften strømmer til Straalen, fremgaar af Iagttagelserne i *D* ved Sammenligning med tilsvarende Iagttagelser i *B*. Forsøget *B* blev

nemlig ved Straaler af atmosfærisk Luft udført ved et Overtryk paa ca. 174 cm Hg., medens D udførtes ved ca. 120 cm' Overtryk. At der er en ringe Forskel paa Svingningstallet i de forskellige Instabilitetsomraader maa sikkert som ovenfor forklares ved en Forskel i Luftens Tilstand i disse Omraader. Iøvrigt er Tabel A afbildet grafisk i Fig. 26, medens Iagttagelserne fra B, C (Kolonne II) og D er indtegnede i Fig. 27. Det

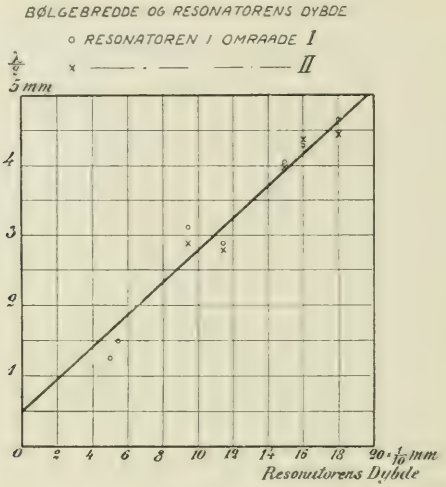


Fig. 26.

ses, med hvor høj Grad af Nøjagtighed $\lambda/2$ varierer retliniet med Resonatorens Dybde d. λ kan altsaa udtrykkes ved en Formel

$$\lambda = c.\, d + c_0$$

hvor c og c_0 er Konstanter. Forsøg C giver med de i Figuren anførte Enheder $c = 4.43$ og $c_0 = 0.8$, medens Forsøg B giver $c = 4.14$ og $c_0 = 0{,}8$. Konstanten c ligger altsaa, som den skal ved cylindriske Resonatorer, nær ved 4. Leddet c_0 skyldes som bekendt den Omstændighed, at den svingende Luftsøjle strækker sig lidt ud over Resonatorens Munding. Forklaringen paa de lidt forskellige Linier ved Forsøgene B og C kan muligvis søges i en Forskel i Temperaturen af Luften i Kundtrørene ved de to Forsøg. Forklaringen er derimod ikke,

som det let ses, at lagttagelser fra to forskellige Instabilitets-omraader er benyttet i de to Tilfælde.

For at undersoge, hvor store Variationer der opad kunde

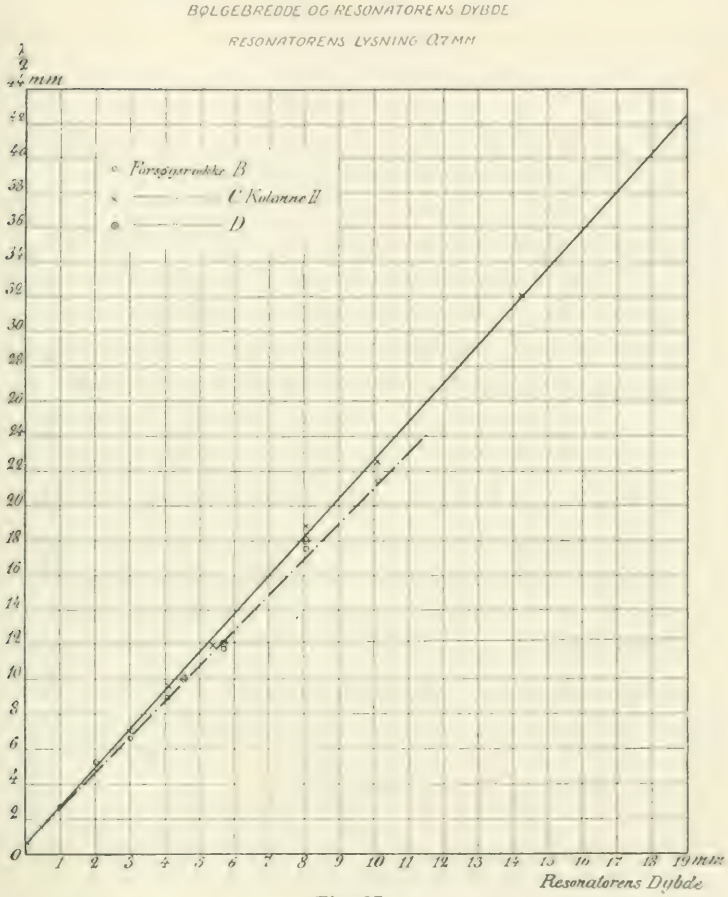


Fig. 27.

tillades i Resonatorens Lysning blev der fremstillet tre omtrent lige dybe Resonatorer med Lysninger 0.8, 0.9 og 1.0 mm. Med en Straale frembragt ved den ovenfor antydede Glasspids paa 0.7 mm fandtes følgende Værdier for Bølgebredden ved disse Resonatorer og ved Resonatoren Nr. 9.

Resonator Nr.	Lysning mm	Dybde mm	$\lambda/2$ cm
9	0.7	5.70	1.36
22	0.8	5.10	1.20
21	0.9	5.40	1.27
20	1.0	5.30	1.29

Som det ses, har Lysningen ingen kendelig Indflydelse haft paa Svingningstallet.

Det fremgaar af Forsøgene ovenfor, at det ved Formindskelse af Resonatorens Dybde er muligt at sætte Resonanssvingningernes Frekvens op til meget store Værdier. Det ligger i, at Virkningen af Mundingen, der finder sit Udtryk i Konstanten c_0, ved de her benyttede meget snævre Resonatorer er saa ringe. I Forsøg *A* er saaledes iagttaget en Bølgebredde paa 0.25 cm. Sættes Lydens Hastighed lig 34000 $^{cm}/_{Sek.}$, ses det, at Antallet af hele Perioder har været 136000 pr. Sek. Af Bevægelsen af Støvet i Kundtroret kunde det sluttes, at de frembragte Svingninger er relativt meget intensive, og af Støvfigurernes skarpe Tegning synes det at fremgaa, at Svingningerne er meget rene. Svingningerne er fuldkommen stabile og kan erholdes i saa lang Tid, det skal være. For Indstillingen af Resonatoren er der endelig et ret betydeligt Spillerum. Extremt høje Frekvenser (f. Eks. over 100000) kan iøvrigt meget simpelt faaes som Overtoner ved Resonatorer af større Dybde. Her skal eksempelvis anføres et Par Iagttagelser over saadanne Overtoner. Iagttagelserne er samlede i nosstaaende Tabel, der indeholder Bølgebredderne for Grundtonen og Overtonen ved fire Resonatorer. Som det ses, er det første Overtone, der frembringes. Man faar Resonatoren til at give Overtonen ved at føre den tæt hen til den mod Straalehullet vendende Grænse af (første) Instabilitetsområde. Af Forsøgene i Tabellen ses, at det højeste Svingningstal er ca. 120000 (hele Perioder). Overtonen synes fuldkommen ren, meget intensiv og absolut stabil.

Resonator Nr.	Dybde mm	$\lambda/2$ Grundtone	$\lambda/2$ Overtone	Grundtone: Overtone
22	5.10	1.20 cm	0.400 cm	3.0
7	3.00	0.65 -	0.205 -	3.2
12	2.02	0.490 -	0.142 -	3.4
3	1.00	0.260 -	ingen -	—

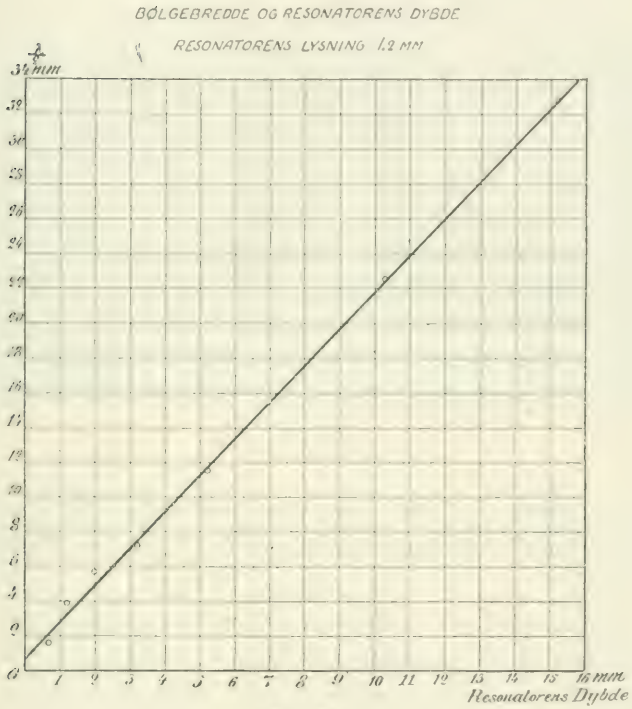


Fig. 28.

Naar man i Tabellen ovenfor ikke helt konstant faar Forholdet 3 mellem Grundtonens og Overtonens Bølgebredder, kan det ligge i, at den Værdi, et Kundtror giver for Bølgebredden, er noget afhængig af Frekvensen.

Som tidligere anført har jeg udført Forsøg over Resonatorens Svingninger i en Brintstraale. I Tabellen p. 33 er Resultaterne anført i sidste λ 2-Kolonne. Forholdet mellem λ 2 ved Brintstraalen og $\lambda/2$ ved Luftstraalen synes at være ca.

3.5. Ved ren Brint skulde Forholdet have været lidt større, nemlig 3.8, men den i Handelen gaaende Brint, der benyttedes ved Forsøget, er næppe helt ren. Den mindste iagttagne Bølge, der vistnok er fundet lidt for stor, giver for Svingningstallet ca. 340000 pr. Sek.

Ovenfor er allerede omtalt en Række Maalinger med Kundtrør af Bølgebredden for Svingninger frembragt ved at anbringe en Resonator i de udstrakte Instabilitetsomraader, der kommer ved højere Overtryk. De fleste af disse Maalinger blev udført ved tykkere Straaler og med tilsvarende videre Resonatorer. Vi har set, hvorledes Bølgebredden resp. Frekvensen for de frembragte Svingninger ændredes, naar Resonatoren blev forskudt ned gennem Instabilitetsomraadet. Iøvrigt er Bølgebredden ganske som ved de snævre Resonatorer i Hovedsagen fire Gange Resonatorens Dybde, saaledes som det vil fremgaa af Fig. 28, der gengiver et Forsøg med et Sæt Resonatorer paa 1.2 mm' Lysning. Ved Udmaaling paa denne Kurve findes Formlen

$$\lambda = 4.22\, d + 1.2$$

til Beregning af λ ved Resonatorens Dybde. Det konstante Led er noget større end for svarende til, at Resonatoren er videre.

Endnu skal der anføres et Par Bemærkninger om Intensiteten af de frembragte akustiske Svingninger. Som antydet er disse relativt meget stærke. En Iagttagelse vil give et Begreb om Intensiteten. En Resonator paa ca. 24000 Egensvingninger og med en Lysning paa 1.7 mm blev ført ind i en Luftstraale frembragt ved en Boring paa 1.5 mm. Naar Overtrykket var mellem 4 og 5 Atmosfærer, gav et Kundtrør paa 30 cm' Længde og en Lysning paa 4 mm Støvfigurer, naar Mundingen af Røret var anbragt i en Afstand fra Resonatoren paa op imod $^1/_2$ m. Ved Resonatorer omkring 10000 Svingninger med en Lysning paa 1.5 mm var Tonen næsten uudholdelig stærk selv ved smaa Overtyk og gav hos Iagttageren Anledning til en fysiologisk Eftervirkning, der kunde holde sig i Timer.

For at give en Forestilling om Udseendet af Kundtfigurerne vedfojes i Fig. 29 en fotografisk Gengivelse af en Række Støvfigurer. Til Sammenligning er paa samme Billede optaget en Millimetermaalestok.[1]

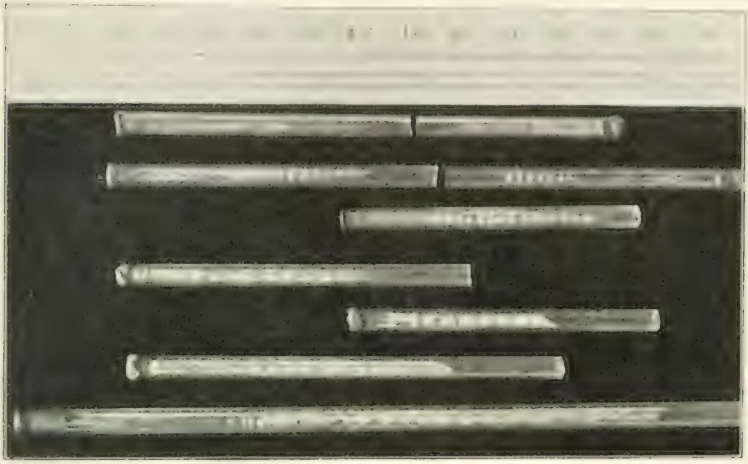


Fig. 29.

Det foreliggende Arbejde er i Hovedsagen udført for Midler stillet til Raadighed af Carlsbergfondet. For Understottelsen bringer jeg herved Fondets Bestyrelse min Tak. Fremdeles takker jeg Hr. Professor K. Prytz for den Interesse, han som Bestyrer af det fysiske Laboratorium paa den polytekniske Læreanstalt har vist mit Arbejde. Tak skylder jeg ogsaa Hr. Professor P. O. Pedersen for Laan af Hovedbestanddelene i det i Fig. 5 viste Apparat.

Den polytekniske Læreanstalts fysiske Laboratorium, Juni 1919.

[1] Det meddelte Arbejde gaar, som det ses, ikke nærmere ind paa de ovenfor antydede Pulsationer. Over disse er der ganske vist allerede udført en Del Iagttagelser, men et systematisk Studium har jeg maattet opsætte paa Grund af den under Krigen herskende Mangel paa Kul.

Færdig fra Trykkeriet d. 27. August 1919.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **I**, 14.

ON THE REACTION BETWEEN HYDROGEN AND BROMINE

BY

J. A. CHRISTIANSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HOST & SON. KGL. HOF-BOGHANDEL.
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1919

I.

M. Bodenstein and S. C. Lind[1] have shown that the (isothermal) reaction

$$H_2 + Br_2 = 2\,HBr$$

goes on according to the equation

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{(a-x)\,(b-x)^{\frac{1}{2}}}{m + \frac{x}{b-x}}.$$

Here they denote by a and b the original concentrations of hydrogen and bromine respectively, and by $2x$ the concentration of the hydrogen-bromide formed. Consequently the equation can be rewritten

$$\frac{D}{Dt} C_{HBr} = 2\,k_1 \frac{C_{H_2} \cdot C_{Br_2}^{\frac{1}{2}}}{2\,m + \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}}. \qquad (1)$$

This equation is the empirical expression of the facts found by these authors. The denominator tells us that the reaction-velocity decreases with increasing concentration of hydrogen-bromide, but not below a certain limit, and further that it is the ratio between the concentrations of hydrogen-bromide and bromine, not the absolute value of the first, that determines the velocity-decrement.

The authors have further shown that such gases as carbon-tetrachloride, air, and steam have no influence on the velocity, while iodine has a still greater action.

[1] Z. physik. Ch. **57** p. 168 (1907).

We will now show that by the aid of these data we can draw very definite conclusions concerning the mechanism of the reaction considered.

Let us suppose — in accordance with Bodenstein and Lind — that the bromine also by these relatively low temperatures (225°—301° C) to a certain degree is dissociated in atoms. This assumption is in concordance with the form of the numerator in equation (1) when we further suppose the primary reaction to be

$$Br + H_2 = HBr + H. \qquad (2)$$

But from a number of facts[1] we know that an atom of hydrogen forms a very reactive system, and consequently we may expect it to react in one of the following five ways:

1) $H - H = H_2$ 2) $H + Br = HBr$ 3) $H + H_2 = H_2 - H$
4) $H + Br_2 = HBr + H$ 5) $H + HBr = H_2 + Br$

in a time which is comparable with the time of describing a free path. The possibilities 1) and 2) will occur extremely seldom on account of the small concentrations of the atoms, while the occurrence of 3), a possibility which is not altogether to be denied, will make no alterations at all in the state of the whole system. The only two ways left for the hydrogen-atom to react in are consequently

$$H + Br_2 = HBr + Br \qquad (3)$$

or

$$H + HBr = H_2 + Br. \qquad (4)$$

As is well known, the equilibrium $2\,Br \rightleftharpoons Br_2$ is reached almost instantly, and so the atoms of bromine formed by the reactions (3) and (4), or those used up by the reaction (2), cannot alter the concentration of atoms of bromide (at comstant C_{Br_2}).

If now we denote by P_3 and P_4 respectively the relative

[1] Compare f. inst. I. Langmuir Journ. am. chem. Soc. **36** p. 1711 (1914).

probabilities for the occurrences of the reactions (3) and (4), we can write

$$P_3 + P_1 = 1, \tag{5}$$

$$\frac{P_3}{P_1} = K \frac{C_{Br_2}}{C_{HBr}} \tag{6}$$

where K probably depends on the temperature but not on C_{Br_2} and C_{HBr}.

If we further let P' and P'' respectively denote the probabilities per unit time for an atom of bromine to react with a hydrogen-molecule according to (2), or with a molecule of hydrogen-bromide according to (9) (see below), the velocity of the formation of hydrogen-bromide must be

$$\frac{d}{dt} C_{HBr} = C_{Br} \cdot P' (1 + P_3 - P_1) \tag{7}$$

and the velocity of the opposing reaction

$$-\frac{d}{dt} C_{HBr} = C_{Br} \cdot P'' (1 + P_1 - P_3). \tag{8}$$

In the latter equation we have supposed that the primary reaction by the dissociation is

$$Br + HBr = Br_2 + H. \tag{9}$$

This assumption is a necessary consequence of our theory concerning the mechanism of formation, and of the requirement that the condition of equilibrium shall be of the wel known form.

P' and P'' are determined by

$$P' = k' C_{H_2} \tag{10}$$

and

$$P'' = k'' C_{HBr}. \tag{11}$$

In these equations we denote by k' and k'' the velocity constants defined in the usual way, and so they may be expected to depend on the temperature, but not on the concentrations.

From the equations (7), (8) and (5) we get the total velocity of formation

$$\frac{D}{Dt} C_{HBr} = 2 C_{Br} [P'(1 - P_4) - P'' P_4]$$

and by elimination of P', P'' and P_4

$$\frac{D}{Dt} C_{HBr} = 2 C_{Br} \left(K k' C_{H_2} \frac{C_{Br_2}}{C_{HBr}} - k'' C_{HBr} \right) : \left(1 - K \frac{C_{Br_2}}{C_{HBr}} \right)$$

$$= 2 C_{Br} \left(K k' C_{H_2} - k'' \frac{C_{HBr}^2}{C_{Br_2}} \right) : \left(\frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}} + K \right). \qquad (12)$$

Now by the experiments considered k'' is vanishing compared with k', and as we furthermore have

$$\frac{C_{Br}^2}{C_{Br_2}} = K_b, \qquad (13)$$

equation (12) can be rewritten

$$\frac{D}{Dt} C_{HBr} = 2 K k' K_b^{\frac{1}{2}} \frac{C_{H_2} \cdot C_{Br_2}^{\frac{1}{2}}}{K + \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}}. \qquad (14)$$

It is evident that equations (1) and (14) are identical in form, and so we have got an explanation of the empirical equation of Bodenstein and Lind.

The action of iodine vapour cannot be explained in an analogous way. But it seems quite natural to me to suppose, as the said authors[1] have a little hesitatingly done, that added iodine diminishes the concentration of bromine molecules and consequently also of bromine atoms in forming JBr, especially when we remember that the iodine in these experiments was added in considerable excess.

Comparing (1) and (14) we get

$$K = 2 m \qquad (15)$$

and

$$k' = \tfrac{1}{2} k_1 : \left(m K_b^{\frac{1}{2}} \right). \qquad (16)$$

[1] l. c. p. 188.

The authors have determined k_1 by a series of temperatures. Whether m depends on the temperature can hardly be decided from the experiments in question. The authors use the value 5.00 for the temperatures investigated[1]. It is determined, as far as can be seen, from the experiments at 301°.3 C.

It is interesting to note that this theory is founded on the kinetic measurements alone, and without use of WARBURG's results concerning the photolysis of hydrogen-bromide[2] which were unknown to me when I first worked it out, and yet the agreement is complete. WARBURG has shown, not only that hydrogen-atoms formed by the primary reaction

$$HBr = H + Br$$

react with hydrogen-bromide, according to equation (4), but it also appears from his experiments that the reaction

$$H + Br_2 = HBr + Br \qquad (3)$$

goes on, since he has found that the quantity of hydrogen-bromide dissociated per unit time depends on the velocity of the gas-current passing the insolation cell. This phenomenon he ascribes to organic matter used in the building up of the cell, but after the theory here developed it seems doubtless that the reaction (3) is also active in this direction.

If we suppose it to be the only significant cause it is possible in this way to determine K independently of the kinetic measurements. If by n we denote the number of hydrogen-atoms primarily formed, and by M the number of hydrogen-bromide-molecules disappeared, we get

$$M = n(1 + P_4 - P_3) = 2nP_4$$

and again

$$M\left(K + \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}\right) = 2n\frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}. \qquad (17)$$

From this equation it is possible to determine K if $\frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}$ is

[1] l. c. p. 180.

[2] Berichte Berliner Akad. 1916 (I) p. 314.

small compared with K. For great values of this fraction equation (17) is equivalent with

$$M = 2\,n, \tag{17a}$$

which Warburg has shown to be in accordance with experiment, when n is determined by the aid of Einstein's law on the photochemical equivalent.

Finally we will try to apply quite analogous considerations to the formation and dissociation of hydrogen-iodide, although these reactions according to Bodenstein[1] are regularly bimolecular.

We can transform (12) in

$$\frac{D}{Dt} C_{HJ} = \frac{2\,C_J}{C_{HJ} + K C_{J_2}} (K\,k'\,C_{H_2} \cdot C_{J_2} - k''\,C_{HJ}^2)$$

and, when we put $C_J = K_J^{\frac{1}{2}} \cdot C_{J_2}^{\frac{1}{2}}$, further in

$$\frac{D}{Dt} C_{HJ} = \frac{2\,K_J^{\frac{1}{2}}}{\frac{C_{JH}}{C_{J_2}^{\frac{1}{2}}} + K C_{J_2}^{\frac{1}{2}}} (K\,k'\,C_{H_2} \cdot C_{J_2} - k''\,C_{HJ}^2).$$

Now the quantity $\frac{C_{HJ}}{C_{J_2}^{\frac{1}{2}}} + K C_{J_2}^{\frac{1}{2}}$ has a minimum (when $\frac{C_{HJ}}{C_{J_2}} = K$), and consequently it may be difficult to see whether the factor outside the parenthesis is necessary to express the results exactly or not, especially as it seems to be rather difficult to determine the constants with any great accuracy.

It follows from the above equation that, when C_{J_2} is very small, we should have

$$\frac{D}{Dt} C_{HJ} = 2\,K_J^{\frac{1}{2}} \cdot k'' \cdot C_{HJ} \cdot C_{J_2}^{\frac{1}{2}}$$

i. e. the reaction should be autocatalysed by the iodine formed.

[1] Z. phys. Ch. **20** (1899) p. 295.

That it is really so, is suggested by a curve from BODENSTEIN's work on the dissociation of hydriodic acid[1]. Inspection shows that without a point of inflection a curve cannot be drawn through the points found by experiments (dissociation curve) and the zero point of the coordinates.

If now these points were determined very exactly, this would definitely show that the said explanation was the right one. Unfortunately however, it seems that the results are hardly sufficient to draw this conclusion.

The same author has found[2] that the photolysis of hydrogen-iodide is simply monomolecular, but as the vapour-pressure of iodine is very small at ordinary temperature, and consequently the ratio $\frac{C_{HJ}}{C_{J_2}}$ great, this gives us no other information as to the mechanism of the process (compare eq. (17) and (17·a)), than this, that the reactions

$$H + J_2 = HJ + J \text{ and } H + HJ = H_2 + J$$

are both possible as secondary processes, when the primary one is supposed to the

$$HJ = H + J.$$

In a recent paper WARBURG[3] has shown the occurrence of the lastnamed two reactions.

II.

In this section we shall use the numerical values found by the said authors to calculate the critical energies according to MARCELIN[4], and in this and the next draw some further conclusions from the results.

[1] Z. physik. Ch. **13** (1894) p. 111.
[2] Z. physik. Ch. **22** (1897) p. 23.
[3] Ber. Berliner Akademie 1918 p. 300.
[4] Ann. de Phys. **3** (1915) p. 120.

From eq. (12) we get

$$K_{HBr} = \frac{C_{H_2} \cdot C_{Br_2}}{C^2_{HBr}} = \frac{k''}{K \cdot k'} \tag{18}$$

where K_{HBr} is the equilibrium-constant for the hydrogen-bromide-dissociation. We further found

$$k' = \frac{k_1}{K K_b^{\frac{1}{2}}} \tag{19}$$

and so

$$k'' = \frac{k_1}{K_b^{\frac{1}{2}}} \cdot K_{HBr}. \tag{20}$$

According to I. W. Cederberg[1]

$$\log K_{HBr} = -\frac{5294}{T} - 0.88.$$

Instead of that we will place

$$\log K_{HBr} = -\frac{5294}{T} - 0.98 \tag{21}$$

which gives a somewhat better agreement with the found values.

The values of K_b we know at different temperatures from a series of measurements, which we also owe to Bodenstein[2]. His expression for K_p, the equilibrium-constant at constant pressure as a function of the temperature, is, however, a little complicated, while the simple expression

$$\log K_b = -\frac{9960}{T} + 3.31_2 \tag{22}$$

(the concentrations reckoned in Mols per l.) agrees with the experimental results to almost the same degree of accuracy.

[1] Die thermodynamische Berechnung chem. Affiniteten a. s. o. Upsala (1916) p. 84.

[2] Z. für Elektroch. **22** (1916) p. 337.

A graph with $1/T$ as abscissæ and $\log K_b$ as ordinates will show that the deviations from the straight line are hardly greater than the experimental errors.

Finally BODENSTEIN and LIND's results[1] can be expressed as follows

$$\log k_1 = -\frac{9220}{T} + 14.99$$

where the concentrations are reckoned in 1/22.4 Mols per l. and time in minutes. To transform to Mols per l. and seconds we write

$$\log k_1 = -\frac{9920}{T} + 14.99 - \log 60 + \tfrac{1}{2}\log 22.42 =$$

$$-\frac{9220}{T} + 13.89. \qquad (23)$$

From the equations (20) to (23) we get

$$\log k'' = -\frac{9564}{T} + 11.22$$

or

$$k'' = 1.66 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{43700}{RT}} \, l^{+1} \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1} \qquad (24)$$

where R is the gas-constant reckoned for one Mol. As will be remembered, we denote by k'' the chance per unit time for a bromine-atom to react with a hydrogen-bromide molecule, when the concentration of the latter is 1 Mol per l.

To compare, we will calculate the chance per unit time for a bromine atom to collide with a hydrogenbromide-molecule.

According to JEANS[1], the chance per unit time for a molecule 1 to collide with a molecule 2 is

$$2\,\nu_2\,S_{12}^{\,2}\sqrt{2\pi RT\,\frac{m_1 + m_2}{m_1\,m_2}}$$

[1] l. c.

[2] Dynamical Theory of Gases 2nd ed. p. 267, eq. 738.

where ν_2 is the number of molecules per cm^3, $S_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$ where σ_1 and σ_2 respectively are the diameters of the two molecules and m_1 and m_2 the corresponding masses.

When the concentration of hydrogenbromide is 1 Mol per l. we have $\nu_2 = \nu_{HBr} = 6{,}1 \cdot 10^{20}$. Further we will assume $\frac{1}{2}\sigma_{Br} = 1{,}4 \cdot 10^{-8}$cm and $\frac{1}{2}\sigma_{HBr} = 2 \cdot 10^{-8}$. Here we have placed $\sigma_{Br} = \frac{1}{2}\sigma_{Cl_2}$ with use of the value for σ_{Cl_2} from Jeans ibid. p. 341 and $\sigma_{HBr} = \frac{1}{2}(\sigma_{Cl_2} + \sigma_{H_2})$ so that $\frac{1}{2}\sigma_{HBr} = 2{,}0 \cdot 10^{-8}$, and finally $m_1 = 80 = m_2$. With these values we get

$$s'' = 2 \cdot 6{,}1 \cdot 10^{20} \cdot 3{,}4^2 \cdot 10^{-16} \sqrt{2\pi \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot \frac{2}{80}}$$

which gives

$$s'' = 5{,}1 \cdot 10^9 \sqrt{T}.$$

Now we transform eq. (24) into an equation of the form

$$k'' = A \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{B}{RT}} \qquad (24a)$$

remembering, that (23) is an empirical expression of the experimental results between 225° and 301° C.

As will be well known, equations of the forms (24) and (24 a) are very nearly equivalent, when the temperature-interval is not very great. Calculation gives

$$\log k'' = -\frac{9470}{T} + \tfrac{1}{2}\log T + 9{,}68$$

$$k'' = 4{,}9 \cdot 10^9 \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{43300}{RT}} = s'' \cdot e^{-\frac{43300}{RT}}. \qquad (24b)$$

Equation (24 b) combined with the equation for s'' makes it probable that it is possible to calculate the reaction velocity à priori when B in the factor $e^{-\frac{B}{RT}}$ in (24a) can be measured in some way or other, and the molecule-diameters are known from viscosity measurements or other quantities depending on the mean free path[1].

[1] Comp. Lewis: Journ. chem. Soc. 113 p. 471 (1918) and numerous papers by M. Trautz in the Zeitschr. für anorg. und allgem. Chemie.

As for the present we are unable to calculate „B" otherwise than by direct determination of the velocity at different temperatures, this circumstance is at present of small practical value.

With reference to the foregoing calculations some remarks are necessary. In the first instance, it is unfortunately not possible to get a similar expression for k', because we do not know, as mentioned before, whether K is dependent upon temperature or not.

The value of the first factor in eq. (24) depends to a very high degree on the form chosen for the velocity-constant as a function of temperature, and it is for that reason rather uncertain, because the right form to choose has not been established as yet. On the other hand the conclusions drawn from it may be supposed to be substantially correct, if namely we think of eq. (24) as an empirical expression for the velocity-constant in the temperature-interval mentioned. Of course this is only true with reservation, because in using eq. (22) together with (23) we have extrapolated from the temperature-interval 1075° to 1558° (abs.) between which temperatures Bodenstein has measured the degrees of dissociation of bromine to temperatures about 550° (abs.). It is not easy to control the correctness of this extrapolation in the case considered, but in other cases, such an extrapolation is known to give remarkably correct results.

The same remarks will also apply to the determination of "B" the "critical energy" according to Marcelin, but by comparing for instance eq. (24) and (24 b) it is seen, that the influence is rather small, the difference between the two values being only about 400 cal. so that it seems improbable that the error should reach for instance $2 \times RT$ or 2000 cals.

III.

We have found that the critical energy at the reaction $Br + HBr = Br_2 + H$ is 43700 cals. (24). This means that the difference between the mean energy of a reacting

complex Br, HBr and the sum of the mean energies of an atom of bromine and a hydrogen-bromide-molecule in the temperature-interval mentioned is 43700 cals.

When we now write

$$Br + HBr + 43700 \text{ cals.} = Br_2 + H + x \text{ cals.} \qquad (25)$$

where by Br, H, HBr and Br_2 respectively we denote the atoms and molecules in their mean state at the temperature in question, we express by this equation that the reacting Br, HBr complexes have received from the surroundings an energy of 43700 cals. (per Mol.) either as radiation or by collision (or both united), and that during their transformation into an atom of hydrogen and a bromine-molecule they again lose on an average x cals. either as kinetic energy or as radiation emitted (and perhaps again absorbed by neighbouring molecules.)

Now the heat of dissociation for hydrogen is $\div$ 84000 cals. according to Langmuir[1], while the analogous number for bromine is $\div$ 45500 cals. (equation (22)). Further we used above the equation

$$H_2 + Br_2 = 2\,HBr + 24200 \text{ cals.}$$

and from these three data we get $x = 12400$ cals., a quantity greater than zero with an amount much greater than the possible error.

This result is interesting, because it shows that it is not permissible to use the measurement of the temperature-coefficient of the velocity-constant of this reaction to determine the heat of dissociation of for instance hydrogen, which is by no means self-evident. It follows that the energy absorbed in the formation of the reacting complex is greater than that necessary to bring the system from the original to the final state ($Br + HBr \rightarrow Br_2 + H$).

[1] Jorn. am. chem. Soc. **37** (1915) p. 417.

But if this is often the case, it seems that it is generally not correct to use measurements in systems where thermodynamical equilibrium between the reacting complexes and the surrounding molecules cannot be expected to be established in calculating the reversible heats of dissociation (and formation).

This objection will probably not apply to the explosion method of determining heat-effects, on account of the very small time necessary for thermodynamical equilibrium to be established[1] (MAXWELL's time of relaxation), when we suppose that the radiating energy emitted during the explosion is practically totally absorbed by the gas-mass itself, but it seems possible to me that it is applicable to LANGMUIR's determination of the heat of dissociation of hydrogen. This work comprises a very great amount of theoretical and experimental material and so it is not possible to discuss it here in detail, but I think that his method of proceeding can be summarized as follows:

The heat loss from an electrically heated incandescent tungsten wire in hydrogen is determined at a series of different temperatures. From experiments at lower temperatures the heat loss owing to conduction, convection, and radiation is calculated. The difference between the found heat loss and that calculated represents the heat used to dissociate some of the hydrogen-molecular striking the wire. From experiments under varied circumstances the degree af dissociation is found, and from these data the heat of dissociation is calculated. In this calculation it must be tacitly assumed, that the hydrogen-atoms coming from the wire have a mean energy corresponding to the temperature of the wire, and that no extra radiation is emitted during the process, which is, according to LANGMUIR[2], a

[1] JEANS l. c. p. 260.

[2] Journ. am. chem. Soc. **38** p. 1145 (1916).

little complicated, for instance during the absorption of the hydrogen-molecules on the wire[1].

Of course only experiment can decide whether such effects are to be excluded or not, but according to the calculations above they seem at least possible. It appears that they will bring about a too high value of the dissociation heat compared with the "reversible" value. As is well known the latter has been calculated by N. Bohr[2] in a purely theoretical way at 62000 cals. (when we place Bohr's „W_0" $= 3{,}29 \cdot 6.55 \cdot 10^{-12}$ Erg.) As will be seen, the difference can perhaps be explained as shown above.

Using Bohr's value, we get in equation (25) $x = 23400$ or

$$Br + HBr + 43700 \text{ cals.} = Br_2 + H + 23400 \text{ cals.} \qquad (25a)$$

As mentioned before it is not possible to calculate the critical energy for the reaction

$$Br + H_2 = HBr + H.$$

We can only tell, 1) that the chance at 574° abs. for a hydrogen-atom to react with molecule of bromine is ten times as great as the chance that it will react with a hydrogenbromide-molecule, and 2) that if by W_1 and W_2 respectively we denote the energy-differences between the complex $HHBr$ in the critical state (Marcelin) and the systems $H_2 + Br$ and $HBr + H$, we shall find

$W_2 - W_1 = 3900$ cals. (when $H_2 = 2H - 62000$ cals.)
or $W_2 - W_1 = + 7100$ cals. (when $H_2 = 2H - 84000$ cals.)

It is not to be denied that, in this case, the result found by means of Langmuir's value is in better concordance with ordinary chemical instinct.

It will perhaps be of interest to note that from War-

[1] l. c.
[2] Phil. Mag. [6] **26** (1913) p. 857

BURG's[1] experiments on the photolysis of hydrogen-bromide we get

$$HBr + 112000 \text{ cals.} = H + Br + 46000 \text{ cals.} \quad (H_2 = 2H - 62000 \text{ cals})$$

or $$HBr + 112000 \text{ cals.} = H + Br + 35000 \text{ cals.} \quad (H_2 = 2H - 84000 \text{ cals.})$$

the wavelength of the light used being $\lambda = 0.253\ \mu$.

Also in this case it is evident, that the energy absorbed is considerably greater than that necessary to separate the atoms reversibly.

In the above pages we have gained a rather definite view of the mechanism of the reaction considered.

To illustrate it still better, we could take a step further in assuming that the molecule of hydrogen-bromide is constituted substantially as a hydrogen-molecule and the bromine-atom substantially as a hydrogen-atom according to N. BOHR[2].

The critical state can then be supposed to be one in which three electrons constitute a ring in plane with one bromine-kernel, while the other and the hydrogen-kernel are located at a certain distance on either side of this plane. As will be seen a complex of this configuration can equally easily be transformed in either $Br_2 + H$ or $HBr + Br$, and according to MARCELIN[3] the critical state is just that, which all reacting complexes pass during the transformation from the original to the final state.

Summary.

In section I it is shown, that it can be concluded from BODENSTEIN and LIND's experiments on the formation of hydrogen-bromide that the reaction occurs as a result of the following

[1] l. c. [2] l. c. [3] l. c.

$$Br + H_2 = BrH + H, \text{ the primary reaction.}$$

and $$H + Br_2 = BrH + Br$$

or $$H + HBr = H_2 + Br,$$

while consequently the dissociation of hydrogen-bromide must be supposed to take place with $Br + HBr = Br_2 + H$ as a primary reaction and the same secondary reactions as above.

It is further shown, that the existing experimental dates at least do not exclude the possibility that the formation and dissociation of hydrogen-iodide takes place in an analogous way.

In section II the numerical results of Bodenstein and Lind are used in the calculation of the critical energy for the process $Br + HBr = Br_2 + H$, and finally in section III some consequences are drawn from the results, especially concerning the determination of the dissociation-heat of hydrogen by Langmuir. It is concluded that Langmuir's value (84000 cals.) is perhaps not irreconcilable with that of Bohr (62000 cals.) found on a theoretical basis. At last it is indicated how the mechanism of the reaction in question can be made conspicuous by using models of atoms and molecules similar to those proposed by Bohr.

Post-scriptum.

This paper has been somewhat delayed partially by work with similar problems, but in the main it was written nearly a year before the paper of Nernst[1] on an allied reaction, the one between hydrogen and chlorine, came to my knowledge, and so it comes, that I have not had occasion to mention that paper.

It has occurred to me that a similar action of free atoms could take place in other cases, and for that reason I have begun

[1] Z. f. Elektroch. **24** p. 335 (1918).

an experimental examination of the reaction $COCl_2 = CO + Cl_2$, which according to BODENSTEIN and DUNANT[1] is autocatalised (by chlorine?).

Finally I wish to express my thanks to Prof. Dr. E. BILLMANN, the director of this laboratory, for the interest he has shown this paper.

Universitetets kemiske Laboratorium, København.

[1] Z. für physik. Ch. **61** p. 437 (1908).

Færdig fra Trykkeriet d. 22. September 1919.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. I, 15.

LA THEORIE DE GAUSS

APPLIQUÉE A LA RÉFRACTION PAR INCIDENCE OBLIQUE

PAR

M. TSCHERNING

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HOST & SON, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1919

En exposant la théorie de la réfraction de Gauss on suppose en général que le système réfringent est centré, que l'incidence est centrale et normale et que le diamètre du faisceau incident est très petit. Dans la suite je montrerai que la théorie a une application beaucoup plus large qu'on ne se le figure en général. La seule condition nécessaire est que le faisceau incident soit de petit diamètre. Lorsqu'un faisceau étroit a traversé une surface réfringente, il est soumis aux lois exprimées par la théorie de Gauss et il le restera tant qu'il existe, quoi qu'il lui arrive plus tard. — En général, le faisceau est astigmate: le point qui envoie le faisceau a pour ainsi dire deux images, correspondant aux deux lignes focales. Un système optique se divise ainsi, en général, en deux. J'appellerai le système qui correspond à la première ligne focale, le système A, celui qui correspond à la deuxième ligne focale, le système B. Les points, distances etc. du système A seront marqués par le signe ′, ceux du système B par le signe ″.

I.

Surfaces réfringentes.

Remarques historiques.

On sait que c'est Th. Young qui le premier a attiré l'attention sur l'astigmatisme de l'œil humain. On sait peut-être moins que c'est également lui qui le premier a établi les formules exprimant l'astigmatisme par incidence oblique

sur une surface réfringente sphérique. Ses prédécesseurs ne s'étaient occupés que »du foyer géometrique des rayons obliques«, ce que nous appelons la première ligne focale. Young fait remarquer que c'est en effet à cet endroit que se forme l'image la plus nette d'un objet circulaire, mais que l'image d'une droite, coupant l'axe, se forme plus en arrière, à l'endroit de ce que nous appelons la deuxième ligne focale. Il établit ensuite les formules permettant de trouver la position des deux lignes focales. On trouve les formules ainsi que leurs démonstrations dans le deuxième volume de ses Lectures on natural philosophy, London 1807, p. 72—75. Je les transcris ici, en les modernisant un peu: on a de la peine à reconnaitre ces formules dans leur forme ancienne.

Je désigne

la distance de l'objet à la surface par	f_1
- — - la surface à la première ligne focale par...	f'_2
- — - - — — deuxième — — - ...	f''_2
l'angle d'incidence par	i_1
l'angle de réfraction par	r_1
le rayon de la surface par	R_1
l'indice de réfraction par.....	n

Système A. Soient A_1, Fig. 1, un point lumineux, CS la surface réfringente et A_1B le rayon incident; après la réfraction ce rayon prend la direction BP'_2. A_1C est le rayon infiniment voisin de A_1B, situé dans le plan passant par cette droite et le centre de courbure de la surface, O; ce rayon prend la direction CP'_2. P'_2 est alors la première ligne focale et on a $A_1B = f_1$, $BP'_2 = f'_2$. On abaisse les perpendiculaires OE sur le rayon incident et OG sur le rayon réfracté: on prolonge OE jusqu'en M et OG jusqu'en H. La figure montre qun $OE = R_1 \sin i_1$ et $OG = R_1 \sin r_1$. Le rapport de OE à OG est donc égal à n et le même rap-

port doit exister entre EM et GH qui sont les »accroissements des deux sinus par suite du déplacement du point B jusqu'en C«.(1) On a

$$\operatorname{tg} MA_1E = \frac{EM}{EA_1} = \frac{EM}{f_1 + R_1 \cos i_1}, \quad \operatorname{tg} CP_2'B = \frac{GH}{GP_2'} = \frac{GH}{f_2' - R_1 \cos r_1},$$

donc

$$\frac{\operatorname{tg} MA_1E}{\operatorname{tg} CP_2'B} = \frac{EM}{GH} \cdot \frac{f_2' - R_1 \cos r_1}{f_1 + R_1 \cos i_1} = n \cdot \frac{f_2' - R_1 \cos r_1}{f_1 + R_1 \cos i_1}.$$

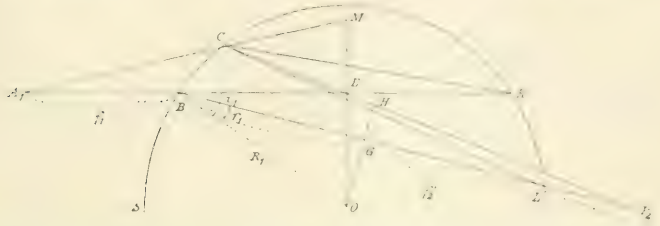


Fig. 1. Réfraction par une surface sphérique. A_1 le point lumineux, P_2'' la première ligne focale. — D'après Th. Young.

Comme l'arc BC est infiniment petit, on a

$$\frac{\operatorname{tg} MA_1E}{\operatorname{tg} CKB} = \frac{BK}{A_1B} = \frac{2R_1 \cos i_1}{f_1}, \text{ et comme } \angle CKB = \angle CLB,$$

$$\frac{\operatorname{tg} CKB}{\operatorname{tg} CP_2'B} = \frac{\operatorname{tg} CLB}{\operatorname{tg} CP_2'B} = \frac{f_2'}{2R_1 \cos r_1},$$

donc

$$\frac{\operatorname{tg} MA_1E}{\operatorname{tg} CP_2'B} = \frac{f_2' \cos i_1}{f_1 \cos r_1}.$$

Par conséquent, en combinant cette expression avec celle trouvée ci-dessus,

$$\frac{f_2' \cos i_1}{f_1 \cos r_1} = n \cdot \frac{f_2' - R_1 \cos r_1}{f_1 + R_1 \cos i_1},$$

ou

$$\frac{\cos^2 i_1}{f_1} + \frac{n \cos^2 r_1}{f_2'} = \frac{n \cos r_1 - \cos i_1}{R_1}. \qquad (1)$$

Système B. Soient A_1B (Fig. 2), comme avant, le rayon incident, BP_2'' le rayon réfracté, et P_2'' le point dans lequel

(1) $$\frac{EM}{GH} = \frac{J \sin i_1}{J \sin r_1} = \frac{J n \sin r_1}{J \sin r_1} = \frac{n J \sin r_1}{J \sin r_1} = n.$$

ce rayon vient couper l'axe. C'est la distance $f_2'' = BP_2''$ qu'on cherche. On marque le point M, sur le rayon incident, de sorte que $OM = nR_1$; $\angle BMO$ est alors égal à r_1, puisque

$$\frac{\sin MBO}{\sin BMO} = \frac{nR_1}{R_1} = n = \frac{\sin i_1}{\sin BMO}$$

On a

$$MB = MD - BD = nR_1 \cos r_1 - R_1 \cos i_1 = R_1 (n \cos r_1 - \cos i_1),$$

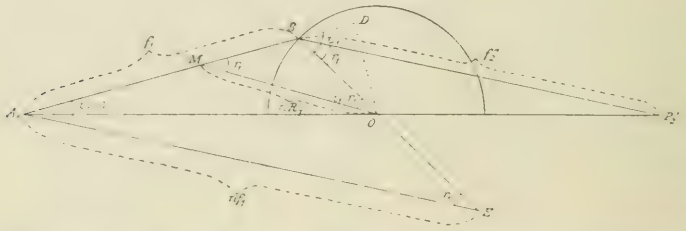


Fig. 2. Réfraction par une surface sphérique. P_2'' la deuxième ligne focale. — D'après Th. Young.

On trace A_1E parallèlement à BP_2''. A_1E est égal à nf_1, car on a

$$\frac{A_1E}{A_1B} = \frac{\sin i_1}{\sin r_1} = n.$$

Les triangles BOP_2'' et A_1EO sont semblables, parce que A_1E est parallèle à BP_2'' et les triangles BMO et BA_1E, parce que $\angle BMO = \angle BEA_1 = r_1$ et $\angle BOM = \angle BA_1E = i_1 - r_1$. On a par conséquent

$$\frac{f_2''}{R_1} = \frac{nf_1}{OE}, \quad f_2'' = \frac{nR_1 f_1}{OE} \text{ et } \frac{R_1}{f_1} = \frac{MB}{BE} = \frac{R_1 (n \cos r_1 - \cos i_1)}{R_1 + OE},$$

$$OE = f_1 (n \cos r_1 - \cos i_1) - R_1$$

donc

$$f_2'' = \frac{nR_1 f_1}{f_1 (n \cos r_1 - \cos i_1) - R_1} \text{ ou}$$

$$\frac{1}{f_1} + \frac{n}{f_2''} = \frac{n \cos r_1 - \cos i_1}{R_1}. \tag{2}$$

Si la lumière vient du coté opposé, il faut remplacer f_1 par f_1' et f_2' par f_2 en (1), et f_1 par f_1'' et f_2'' par f_2 en (2).

Relation des points conjugués.

On peut simplifier ces formules en introduisant les distances focales. On en obtient les valeurs

Système A.

$$F'_1 = \frac{R_1 \cos^2 i_1}{n \cos r_1 - \cos i_1}, \quad F'_2 = \frac{nR_1 \cos^2 r}{n \cos r_1 - \cos r_1}$$

Système B.

$$F''_1 = \frac{R_1}{n \cos r_1 - \cos i_1}, \quad F''_2 = \frac{nR_1}{n \cos r_1 - \cos i_1},$$

en mettant tour à tour f_2 et f_1 égaux à l'infini.

Les formules (1) et (2) prennent alors la forme simple

$$\frac{F'_1}{f'_1} + \frac{F'_2}{f'_2} = 1, \quad \frac{F''_1}{f''_1} + \frac{F''_2}{f''_2} = 1.$$

La relation des points conjugués peut donc, dans les deux cas se mettre sous la forme $\frac{F_1}{f_1} + \frac{F_2}{f_2} = 1$. — On peut rendre cette expression encore plus simple, en désignant la

Fig. 3. Réfraction par une surface sphérique. Ω le centre optique.

distance de l'objet au foyer antérieur par l_1, la distance du foyer postérieur à l'image par l_2 (Fig. 3). On a alors $f_1 = l_1 + F_1$, $f_2 = l_2 + F_2$ et l'expression devient $l_1 l_2 = F_1 F_2 = \text{const.}$ — On reconnaît ces formules, elles sont identiques à celles qu'on obtient dans les cas d'incidence normale. On donne parfois à la dernière formule le nom de la formule de Newton. Elle exprime que le produit des distances des points conjugués jusqu'aux foyers respectifs est constant et égal au produit des distances focales.

Centre optique.

L'expression $\frac{F_1}{f_1} + \frac{F_2}{f_2} = 1$ indique, pour chacun des deux systèmes, l'existence d'un centre optique, c'est à dire d'un point par lequel passent toutes les droites, joignant des points conjugués.

Soient en effet A_1B (Fig. 3) le rayon incident, BA_2 le rayon réfracté, P_1 le foyer antérieur de l'un des systèmes et P_2 le foyer postérieur du même système. Traçons par P_2 et P_1 des droites parallèles aux rayons incident et réfracté. Ces droites joignent P_1 et P_2 à leurs conjugués qui sont à l'infini. S'il existe un centre optique, ce doit donc être le point Ω, point d'intersection de ces droites. Ω est en effet le centre optique, car si on trace par un point quelconque sur le rayon incident, A_1, la droite A_1A_2 passant par Ω, A_2 est conjugué à A_1: les triangles $A_1P_1\Omega$ et A_1BA_2 étant semblables, on a $\frac{A_1P_1}{A_1B} = \frac{P_1\Omega}{BA_2}$ ou $\frac{f_1 - F_1}{f_1} = \frac{F_2}{BA_2}$ on encore $\frac{F_1}{f_1} + \frac{F_2}{BA_2} = 1$, d'où il résulte que $BA_2 = f_2$. — Les triangles $A_1P_1\Omega$ et ΩP_2A_2 donnent directement la formule de Newton: on a $\frac{A_1P_1}{P_1\Omega} = \frac{\Omega P_2}{P_2A_2}$ ou $A_1P_1 \cdot P_2A_2 = P_1\Omega \cdot \Omega P_2$ ou encore $l_1l_2 = F_1F_2$.

Grossissement. Plans principaux.

Soient GM (Fig. 4) la surface réfringente, A_1B le rayon incident, BD le rayon réfracté, P_1 le foyer antérieur, P_2 le foyer postérieur et $S_1A_1 = O$ un petit objet. Pour construire l'image de cet objet nous traçons 1°) le rayon S_1P_1 — après la réfraction en B'' ce rayon prend la direction $B''S_2$, parallèle à BD — et 2°) le rayon SB'_1 parallèle à A_1B — ce rayon passe, après la réfraction, par P_2 et vient couper $B''S_2$ en $S_2 \cdot S_2$ est l'image de S_1 et $A_2S_2 = I$ est l'image de O.

Figurons nous deux plans passant par B, le premier h_1 perpendiculaire sur le rayon incident, et le second, h_2, perpendiculaire sur le rayon réfracté. S_1B' coupe h_1 en X_1, à une distance de B égale à O; S_1B'' coupe h_1 en Y_1, à une

distance de B que nous désignerons par I'. Marquons sur h_2 les points X_2 et Y_2, de sorte que $BX_2 = BX_1 = O$ et $BY_2 = BY_1 = I'$. Traçons les droites $X_2S'_2$, passant par P_2, et $Y_2S'_2$, parallèle à BD. $S'_2A'_2$ est alors égal à I'. Les

Fig. 4. Réfraction par une surface sphérique. Construction de l'image de l'objet O.

triangles $A_1S_1P_1$ et BY_1P_1 étant semblables, ainsi que les triangles X_2BP_2 et $A'_2S'_2P_2$, on a, en désignant A_1P_1 par l_1 et $P_2A'_2$ par l'_2

$$\frac{I'}{O} = \frac{F_1}{l_1} = \frac{l'_2}{F_2}.$$

Plus l'objet est petit, plus S'_2 se rapproche de S_2, A'_2 de A_2 et I' de I. Si l'objet est très petit, on a donc le grossissement

$$G = \frac{I}{O} = \frac{F_1}{l_1} = \frac{l_2}{F_2}.$$

Nous désignerons h_1 sous le nom de premier et h_2 sous le nom de deuxième plan principal.

Si l'objet S_1A_1 se déplace parallèlement à lui même, S_1 glisse sur S_1X_1 et S'_2 glisse sur $X_2S'_2$; lorsque S_1 est en X_1, S'_2 est en X_2; X_2B est l'image de X_1B: l'image d'un petit objet situé dans le premier plan principal se forme dans le deuxième plan principal; elle est de même grandeur que

l'objet et orientée comme lui. Par cette dernière expression je veux dire que l'image est située de telle sorte qu'on l'amène à coincider avec l'objet en faisant subir au rayon réfracté une rotation autour du point B, jusqu'à ce que ce rayon soit dans le prolongement du rayon incident. — Un rayon, dirigé vers un point du premier plan principal, est, après la réfraction, dirigé, comme s'il venait du point du deuxième plan principal, situé en face du premier.

Systèmes optiques.

Relation des points conjugués.

Si, après avoir traversé une surface, le faisceau rencontre une deuxième surface et subit une nouvelle réfraction, on

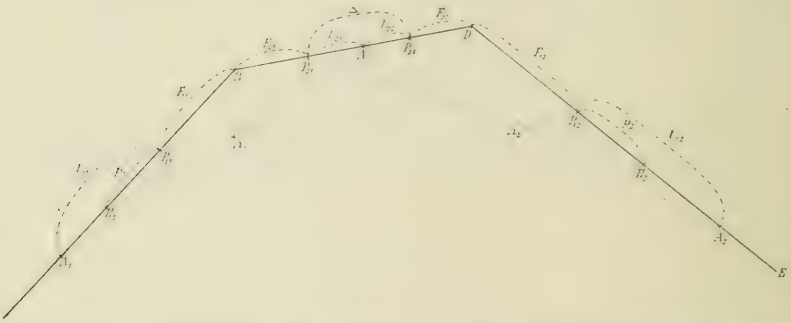


Fig. 5. Réfraction par un système combiné de deux surfaces.

peut se figurer les deux surfaces combinées de manière à former un système optique. Le système a un foyer antérieur, un foyer postérieur et des points conjugués; le produit des distances des points conjugués aux foyers respectifs est constant, comme c'est le cas pour une simple surface.

Soient A_1B, fig. 5, le rayon incident, BD le rayon une fois et DE le rayon deux fois refracté, P_{11}, P_{21} et Ω_1 les foyers et le centre optique de la première surface, P_{12}, P_{22} et Ω_2 les foyers et le centre optique de la deuxième sur-

face[1] et A_1 un point quelconque sur le rayon incident. La droite $A_1\Omega_1$ coupe BD en A, point qui est conjugué à A_1 par rapport à la première surface. La droite $A\Omega_2$ coupe DE en A_2. Ce point est conjugué à A par rapport à la deuxième surface et en même temps à A_1 par rapport au système combiné. Le foyer postérieur de ce système est le point Π_2 dans lequel la droite $P_{21}\Omega_2$ vient couper DE, car P_{21} est l'image, formée par la première surface, d'un point, situé à l'infini sur A_1B, et Π_2 est l'image de P_{21}, formée par la deuxième surface. De même, le foyer antérieur est le point, Π_1, dans lequel $P_{22}\Omega_1$ coupe le rayon incident, A_1B. En mettant $P_{11}B = F_{11}$, $BP_{21} = F_{21}$, $DP_{12} = F_{12}$, $DP_{22} = F_{22}$, $A_1P_{11} = l_{11}$, $AP_{21} = l_{21}$, $AP_{22} = l_{22}$, $A_2P_{12} = l_{12}$, $\Pi_1P_{11} = p_1$, $\Pi_2P_{12} = p_2$ et $P_{21}P_{22} = \Delta$, on a d'après la formule de NEWTON

$$F_{11}F_{21} = l_{11}l_{21} = p_1\Delta \text{ et } F_{12}F_{22} = l_{12}l_{22} = p_2\Delta,$$

donc

$$\frac{l_{11}}{\Delta} = \frac{p_1}{l_{21}} = \frac{l_{11} - p_1}{\Delta - l_{21}} = \frac{A_1\Pi_1}{l_{22}} \text{ et } \frac{l_{12}}{\Delta} = \frac{p_2}{l_{22}} = \frac{l_{12} - p_2}{\Delta - l_{22}} = \frac{A_2\Pi_2}{l_{21}},$$

ce qui donne

$$A_1\Pi_1 = \frac{p_1 l_{22}}{l_{21}} \text{ et } A_2\Pi_2 = \frac{p_2 l_{21}}{l_{22}};$$

par conséquent

$$A_1\Pi_1 \cdot A_2\Pi_2 = \frac{p_1 l_{22}}{l_{21}} \cdot \frac{p_2 l_{21}}{l_{22}} = p_1 p_2 = \text{const.}$$

La loi que nous avons établie pour une surface que le produit des distances des points conjugués aux foyers respectifs est constant, est donc valable aussi pour un système combiné de deux surfaces et on peut en répétant le raisonnement montrer qu'il en est de même pour un nombre quelconque de surfaces.

La figure suppose que le rayon deux fois refracté soit

[1] Je désigne les foyers et les distances focales de la deuxième surface, comme si la lumière venait en sens inverse, pour garder la symétrie des formules qu'on lira plus loin.

situé dans le plan passant par le rayon incident et le rayon une fois refracté, mais ce n'est pas une condition nécessaire. Il est facile de voir qu'on peut faire subir à DF une rotation autour de BD comme axe, sans que cela change en rien le rapport des points conjugués.

Méthode pour trouver les points conjugués.

Figurons nous deux droites, L_1 et L_2, situées dans un plan. Sur L_1 est marqué un point P_1, sur L_2 le point P_2. A un point quelconque, A_1, situé sur L_1, correspond un point conjugué A_2, situé sur L_2. Les points conjugués sont liés par la condition que le produit $A_1P_1 \cdot A_2P_2$ doit être constant. Plus A_1 se rapproche de P_1, plus A_2 s'éloigne de P_2 et lorsque A_1 atteint P_1, A_2 est à l'infini; P_1 et P_2 sont donc les foyers. — Le point d'intersection des droites représente deux points l'un appartenant à l'une des droites, l'autre à l'autre. Deux cas peuvent se présenter: ces deux points peuvent être conjugués ou non conjugués. Nous allons considérer chacun de ces cas séparément.

a. Le point d'intersection représente deux points conjugués. Nous avons déjà traité ce cas qui entre autres se présente, lorsque le rayon incident rencontre une surface réfringente ou une lentille infiniment mince. Ce cas est caractérisé par l'existence d'un centre optique.

b. Le point d'intersection représente deux points non conjugués.

Soient L_1 et L_2, fig. 6, les deux droites, P_1 et P_2 les deux foyers et h_1 et h_2 une paire de points conjugués. Déplaçons L_2 parallèlement à elle même de manière à faire coincider h_2 avec h_1. Soient L'_2 la nouvelle position de L_2 et P'_2 la nouvelle position de P_2. Traçons par P'_2 la droite λ'_2, parallèle à L_1, et par P_1 la droite λ_1, parallèle à L'_2. Le point d'intersection de ces droites, k_1, est le centre optique correspondant à L_1 et L'_2: en traçant des droites par k_1 on

peut marquer, sur L_2' les points A_2', B_2', C_2' etc., conjugués au points A_1, B_1, C_1 etc. sur L_1. En laissant L_2' revenir à son ancienne position, les points trouvés restent conjugués aux points situés sur L_1, car la relation des points conjugués ne concerne que les distances de ces points aux foyers, distances qui ne changent pas par le déplacement. Si on laisse k_1 participer au déplacement, il prend la position k_2, et les droites k_2A_2, k_2B_2 etc. seront parallèles à A_1k_1, B_1k_1 etc. Les points k_1 et k_2 jouissent donc de la propriété des points nodaux: si on joint k_1 à un point A_1 sur L_1 par une droite, une parallèle à cette droite, par k_2, coupe L_2 dans le point conjugué A_2. On a en effet $A_1P_1 \cdot A_2P_2 =$

Fig. 6.

$P_1k_1 \cdot P_2k_2 =$ const. parce que les triangles $A_1P_1k_1$ et $A_2P_2k_2$ sont semblables. Comme $P_1k_1 = P_2h_2$ et $P_2k_2 = P_1h_1$, on a aussi $A_1P_1 \cdot A_2P_2 = P_1h_1 \cdot P_2h_2$.

Si, au lieu de h_1 et h_2, on fait coincider une autre paire de points conjugués, on obtient une autre paire de points jouissant de la propriété des points nodaux. Il existe donc un nombre infini de paires de points de ce genre, tous situés sur λ_1 et λ_2. Ces points sont conjugués entre eux. Les deux systèmes de points sont interchangeables: on a déjà compris que les droites L_1 et L_2 représentent le rayon incident et le rayon sortant d'un système optique, mais on peut aussi bien prendre λ_1 et λ_2 comme rayons, L_1 et L_2 jouent alors le rôle de λ_1 et λ_2, les points k deviennent les points conjugués et inversement. Comme il suffit de connaître les

foyers et une paire de points jouissant de la propriété des points nodaux pour trouver n'importe quelle paire de points conjugués, on peut aussi trouver n'importe quelle paire de points, jouissant de la propriété des points nodaux, si on connaît les foyers et une paire de points conjugués: des droites parallèles entre elles, passant par deux points conjugués, coupent λ_1 et λ_2 en des points, jouissant de la propriété des points nodaux. Ainsi, une droite, joignant deux points conjugués, coupe toujours λ_1 et λ_2 en des points jouissant de cette propriété. Cette remarque nous servira tout à l'heure.

Pour plus de clarté, j'ai commencé par supposer L_1 et L_2 situés dans le même plan, mais ce n'est pas une condition nécessaire: quelle que soit la direction de L_2, on peut toujours la déplacer parallèlement à elle même de manière à faire coincider h_2 avec h_1.

Par le déplacement de la droite L_2 nous avons ramené le cas où le point d'intersection des droites ne représente pas deux points conjugués à celui d'une simple surface réfringente. Mais il faut ajouter une condition pour que les deux cas soient tont à fait analogues. Nous avons vu (p. 9) que dans le cas d'une simple surface l'image et l'objet sont de la même grandeur, au moment où ils se rencontrent au point d'incidence. Pour obtenir une analogie complète il faut donc non seulement que l'image d'un petit objet, placé en h_1, se forme en h_2, mais aussi que cette image soit de la même grandeur que l'objet. Nous désignerons les deux points conjugués qui satisfont à cette condition comme points principaux et les plans perpendiculaires sur L_1 et L_2, passant par ces points, comme plans principaux; les distances séparant les points principaux des foyers seront designées comme distances focales et les points k_1, k_2 qui correspondent aux points principaux, comme points nodaux.

Combinaison de deux surfaces réfringentes[1].

Soient comme avant A_1B (fig. 7) le rayon-axe du faisceau incident, BD la direction que prend ce rayon après la réfraction par la première surface et DE la direction qu'il prend après la réfraction par la deuxième surface. Soient P_{11}, P_{21}, Ω_1, F_{11} et F_{21} les foyers, le centre optique et les distances focales de la première surface, P_{12}, P_{22}, Ω_2, F_{12} et F_{22} les foyers, le centre optique et les distances focales de la deuxième surface. Nous trouvons comme avant les foyers du système combiné, H_1 et H_2, en traçant les droites $P_{22}\Omega_1$

Fig. 7. Constructions permettant de trouver les points cardinaux d'un système combiné de deux surfaces.

et $P_{21}\Omega_2$. Par H_1 et H_2 nous traçons les droites λ_2 et λ_1, parallèles aux rayons incident et sortant. Soient k_1 et k_2 les points où ces droites coupent la droite $\Omega_1\Omega_2$, qui joint les centres optiques des surfaces. Nous allons démontrer que ces points sont les points nodaux.

Remarquons d'abord que les points k_1 et k_2 jouissent de la propriété des points nodaux. Les points T_1 et T_2 où $\Omega_1\Omega_2$ coupe les rayons incident et sortant, sont conjugués: la première surface forme de T_1 une image T, située quelque part sur $\Omega_1\Omega_2$; l'image de T que forme la deuxième surface doit

[1] Il est bien entendu qu'on ne peut combiner que deux systèmes de même nom, deux systèmes A ou bien deux systèmes B.

également être située sur $\Omega_1\Omega_2$ et aussi sur DE: c'est donc $I_2 \cdot \Omega_1\Omega_2$ joint donc des points conjugués et doit par conséquent couper les droites λ_1 et λ_2 en des points qui jouissent de la propriété des points nodaux.

Il reste à prouver que les points h_1 et h_2 qui correspondent à k_1 et k_2, sont les points principaux, c'est à dire que l'image d'un objet, situé en h_1, soit de la même grandeur que l'objet. On trouve h_1 en faisant $h_1\Pi_1 = k_2\Pi_2$ et h_2 en faisant $h_2\Pi_2 = k_1\Pi_1$. Comme h_1 et h_2 sont des points conjugués, ils ont une image commune, H. On trouve cette image en traçant $h_1\Omega_1$ (ou $h_2\Omega_2$). — Figurons nous un petit objet, O, placé en H et soient I_1 et I_2 ses images, placées en h_1 et h_2. On a (v. p. 9)

$$\frac{O}{I_1} = \frac{HP_{21}}{F_{21}} \text{ et } \frac{O}{I_2} = \frac{HP_{22}}{F_{22}}, \text{ mais } \frac{HP_{21}}{F_{21}} = \frac{H\Omega_1}{\Omega_1 h_1} \text{ et } \frac{HP_{22}}{F_{22}} = \frac{H\Omega_2}{\Omega_2 h_2},$$

par conséquent

$$\frac{O}{I_1} = \frac{H\Omega_1}{\Omega_1 h_1} \text{ et } \frac{O}{I_2} = \frac{H\Omega_2}{\Omega_2 h_2}.$$

La condition pour que $I_1 = I_2$ est que

$$\frac{H\Omega_1}{\Omega_1 h_1} = \frac{H\Omega_2}{\Omega_2 h_2},$$

c'est à dire que h_1h_2 soit parallèle à $\Omega_1\Omega_2$. Cette condition est satisfaite, lorsque les points nodaux sont situés sur $\Omega_1\Omega_2$, puisque h_1h_2 est toujours parallèle à k_1k_2 (v. fig. 6). — Comme $\frac{O}{I_1} = \frac{HP_{21}}{F_{21}}$, $\frac{O}{I_2} = \frac{HP_{22}}{F_{22}}$ et $I_1 = I_2$, on a $\frac{HP_{21}}{HP_{22}} = \frac{F_{21}}{F_{22}}$: le point H divise $P_{21}P_{22}$ (J, l'intervalle optique) dans le rapport des distances focales postérieures des surfaces.

Les plans principaux peuvent servir à la construction de l'image d'un petit objet placé sur AB. Soit $S_1Q_1 = O$ un tel objet; traçons les rayons S_1G_1, parallèle à AB, et S_1R_1, dirigé vers Π_1. D'après ce que nous venons de dire, G_2 et R_2, les images de G_1 et R_1 doivent être situés dans le deuxième plan principal et on doit avoir $G_2h_2 = G_1h_1$ et $R_2h_2 = R_1h_1$. Le rayon S_1G_1 aura après la réfraction la direction Π_2G_2, le

rayon $S_1 H_1$ aura la direction UR_2, parallèle à DE, et le point d'intersection, S_2, sera l'image de S_1. Q_2, l'image de Q_1, se trouve en traçant $k_2 Q_2$ parallèle à $Q_1 k_1$; $Q_2 S_2 = I$ est l'image de O. Si on se figure DE déplacé parallèlement à elle même de manière à faire coïncider h_2 avec h_1, le cas devient identique à celui de la fig. 4, ce qui peut servir à trouver l'orientation de l'image dans les cas plus compliqués: l'image $S_2 Q_2$ est toujours parallèle à $R_2 h_2$, comme l'objet $S_1 Q_1$ est parallèle à $R_1 h_1$, et R_2 doit après le déplacement être situé en face de R_1.

En désignant le grossissement par G, $-h_1 H_1$ par Φ_1, $-H_2 h_2$ par Φ_2, $Q_1 H_1$ par l_1, $H_2 Q_2$ par l_2, $Q_1 h_1$ par φ_1 et $-Q_2 h_2$ par φ_2, on a

$$G = \frac{I}{O} = \frac{-\Phi_1}{l_1} = \frac{l_2}{-\Phi_2}$$

($\triangle Q_1 S_1 H_1$ semblable à $\triangle h_1 R_1 H_1$ et $\triangle h_2 G_2 H_2$ semblable à $\triangle Q_2 S_2 H_2$).

Par conséquent

$$l_1 l_2 = \Phi_1 \Phi_2 = \text{const. et } \frac{\Phi_1}{\varphi_1} + \frac{\Phi_2}{\varphi_2} = 1.$$

On a déjà vu (p. 11) que le produit des distances des points conjugués aux foyers respectifs est égal à une constante: on voit ici que cette constante est égale au produit des distances focales, comme c'est aussi le cas pour une simple surface.

Combinaison de deux systèmes optiques.

On trouve les points nodaux du système résultant de la combinaison de deux systèmes optiques en joignant les seconds points nodaux des deux systèmes par une droite et en traçant des parallèles à cette droite par les premiers points nodaux. La parallèle par le premier point nodal du premier système coupe λ_1 en un point qui est le premier point nodal du système combiné. Le second point nodal est le point où la parallèle par le premier point nodal du second

système coupe λ_2. — Si les systèmes à combiner sont centrés autour d'un axe, les points nodaux sont situés sur cet axe.

Soient $A_1B_1B_2D_1D_2E$ (Fig. 8) le rayon-axe du faisceau, h_{11}, h_{21}, k_{11}, k_{21}, P_{11} et P_{21} les points cardinaux[1] du premier système et h_{12}, h_{22}, k_{12}, k_{22}, P_{12} et P_{22} les points cardinaux du deuxième système. Figurons nous le rayon incident, A_1h_{11}, déplacé parallèlement à lui même de manière à faire coïncider h_{11} avec h_{21} et k_{11} avec k_{21}. Soient A'_1h_{21} la nouvelle direction du rayon incident et $h_{22}E'$ la direction correspondante du rayon sortant. On peut considérer la droite coupée,

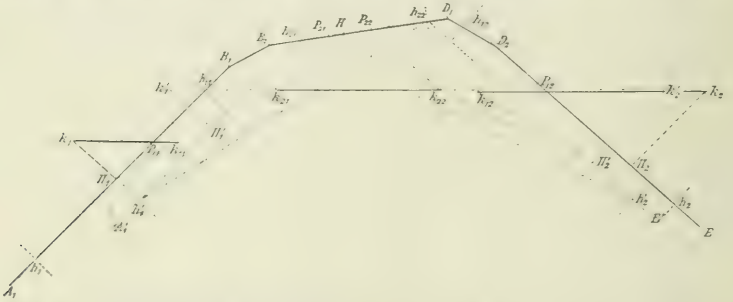


Fig. 8. Constructions permettant de trouver les points cardinaux d'un système combiné de deux systèmes optiques.

$A'_1h_{21}h_{22}E'$ comme un rayon réfracté, analogue au rayon A_1BDE, fig. 7. On obtient ainsi un système optique fictif. Au moyen des constructions que nous venons d'indiquer on détermine les points cardinaux de ce système: h'_1, k'_1 et Π'_1, appartenant au rayon incident, et h'_2, k'_2 et Π'_2, appartenant au rayon sortant. En laissant le rayon incident et le rayon sortant revenir à leurs anciennes positions, on obtient les véritables points cardinaux du système combiné, h_1, k_1 et Π_1 pour le rayon incident et h_2, k_2 et Π_2 pour le rayon sortant. Il est clair qu'on peut se servir de cet artifice pour trouver les points cardinaux; nous avons vu qu'on peut

[1] On désigne ainsi les six points qui caractèrisent un système optique, les points principaux, les points nodaux et les foyers.

trouver les points conjugués de cette manière, et les points Π_1 et h_1 ne sont pas autre chose que les points conjugués à P_{22} et H par rapport au premier système, comme Π_2 et h_2 sont les conjugués à P_{21} et H par rapport au second système.

D'après ce qui précède, il n'y a pas de difficulté à trouver les points cardinaux par construction. Une droite par k_{11} parallèle à $P_{22}k_{21}$ coupe le rayon incident en Π_1. Pour trouver k_1 on trace par k_{11} une droite parallèle à $k_{21}k_{22}$. Le point dans lequel cette droite coupe λ_1 est k_1. On trouve Π_2 et k_2 de la même manière. La position de h_1 et de h_2 est déterminée par la condition que $h_1\Pi_1 = k_2\Pi_2$ et $h_2\Pi_2 = k_1\Pi_1$.

Formules déterminant la position des points cardinaux de systèmes combinés.

On a vu que le point H divise la distance $P_{21}P_{22} = \Delta$ dans le rapport des distances focales postérieures des systèmes composants. On a par conséquent

$$\frac{HP_{21}}{F_{21}} = \frac{HP_{22}}{F_{22}} = \frac{HP_{21}+HP_{22}}{F_{21}+F_{22}} = \frac{\Delta}{F_{21}+F_{22}}, \text{ donc } HP_{21} = \frac{F_{21}\Delta}{F_{21}+F_{22}};$$

comme h_1 est conjugué à H et Π_1 à P_{22}, on a, d'après la formule de Newton, $h_1P_{11} \cdot HP_{21} = F_{11}F_{21} = \Pi_1P_{11} \cdot \Delta$, donc $h_1P_{11} = \frac{F_{11}(F_{21}+F_{22})}{\Delta}$, $\Pi_1P_{11} = \frac{F_{11}F_{21}}{\Delta}$, et, en retranchant, $\Pi_1h_1 = \frac{F_{11}F_{22}}{\Delta}$. Les expressions de Π_2P_{12} et de Π_2h_2 s'obtiennent de la même manière. — En désignant Π_1P_{11} et Π_2P_{12} par y_1 et y_2, Π_1h_1 et Π_2h_2 par Φ_1 et Φ_2 les formules, déterminant la position des points cardinaux, sont donc

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{F_{11}F_{21}}{\Delta}, \quad \Phi_1 = \frac{F_{11}F_{22}}{\Delta} \\ y_2 &= \frac{F_{12}F_{22}}{\Delta}, \quad \Phi_2 = \frac{F_{12}F_{21}}{\Delta}. \end{aligned} \tag{3}$$

Ces formules sont identiques à celles qu'on obtient dans le cas d'incidence centrale et normale (v. Tscherning, Physiologie Optics, Philadelphia 1900, p. 21).

Résumé.

Lorsqu'un faisceau étroit rencontre une série de surfaces réfringentes, qui n'ont pas besoin d'être centrées, les rayons se divisent en deux systèmes correspondant aux deux lignes focales. Les rayons appartenant à l'un comme à l'autre système sont soumis à la loi exprimée par la formule de Newton que le produit des distances de points conjugués aux foyers respectifs est constant. Chaque système possède six points cardinaux, dont trois, le premier point principal, le premier point nodal et le foyer antérieur sont liés au faisceau incident, tandis que les trois autres, le second point principal, le second point nodal et le foyer postérieur sont liés au faisceau sortant. Les foyers sont les points où se réunissent, après réfraction, les rayons d'un faisceau incident à rayons parallèles, les points principaux sont les points conjugués pour lesquels le grossissement est égal à 1, et les points nodaux des points tels que des parallèles passant par ces points coupent les axes des faisceaux respectifs en des points conjugués. Les foyers et les points principaux sont situés sur les axes des faisceaux, tandis que les points nodaux sont situés sur des droites, parallèles aux axes et passant par les foyers.

Si on réunit les points principaux et les points nodaux par des droites, on obtient un parallèlogramme ($h_1h_2k_1k_2$ Fig. 9 II). — En réunissant les trois points cardinaux antérieurs par des droites et en faisant de même pour les trois points cardinaux postérieurs, on obtient deux triangles égaux dont les côtés sont parallèles deux à deux. Il n'est pas nécessaire que l'axe du faisceau sortant soit dans le même plan que l'axe du faisceau incident. En ce qui concerne les foyers et les points nodaux la seule condition est que le faisceau soit de petit diamètre. Pour les points principaux il faut ajouter la condition que l'objet soit petit.

La fig. 9 I montre la position des points cardinaux d'une

surface réfringente et la fig. 9 II les points cardinaux d'un système optique complet. Sur la fig. 9 III sont représentés les points cardinaux d'un système centré dans le cas d'incidence centrale et normale. Les distances focales sont les mêmes dans les trois cas. On peut obtenir la fig. 9 II en coupant la fig. 9 I en deux suivant la droite BQ et en déplaçant la moitié droite de la figure parallèlement à elle même. On peut obtenir la fig. 9 III en faisant subir à h_2P_2, fig. 9 II, une rotation dans le plan du papier, autour du point h_2, en se rappelant que P_1k_1 doit rester parallèle au rayon sortant, P_2k_2 parallèle au rayon incident; le second plan principal doit rester perpendiculaire sur le rayon sortant. — Si, enfin,

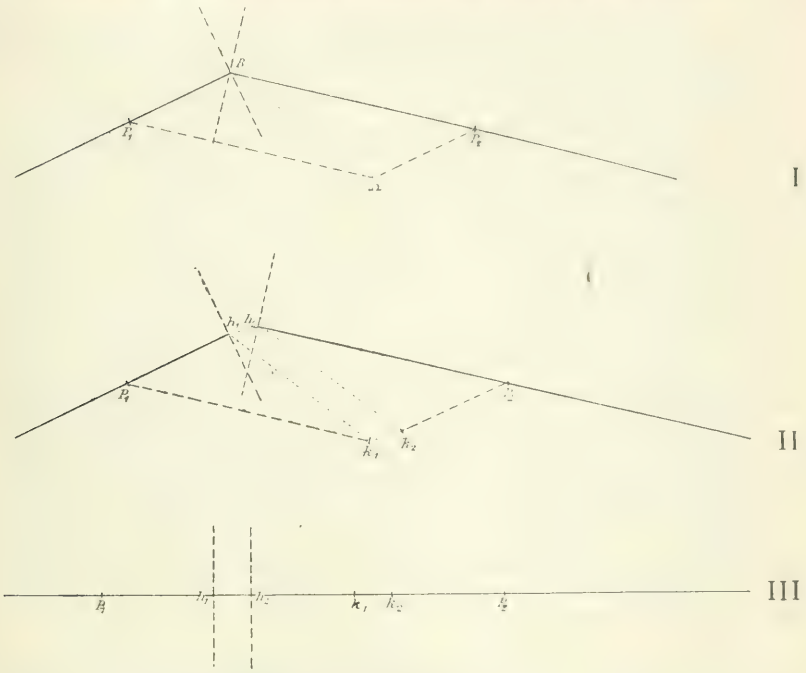


Fig. 9. I. Points cardinaux d'une surface.
II. Points cardinaux d'un système optique.
III. Points cardinaux d'un système optique dans le cas d'incidence centrale et normale.

on se figure la moitié droite de la fig. 9 II déplacée parallèlement à elle même en dehors du plan du papier, on obtient le cas, où les axes des faisceaux incident et sortant ne sont pas situés dans le même plan.

II.

D'après ce qui précède on peut déterminer la position et la grandeur de l'image d'un petit objet, formée par une série de surfaces, centrées ou non, si on connaît la marche du rayon-axe du faisceau et la position des points cardinaux du système résultant. Pour construire la marche du rayon il suffit de pouvoir construire le rayon réfracté par une seule surface, puisqu'on peut répéter la construction pour chaque nouvelle surface que rencontre le rayon. D'autre part on peut déterminer les points cardinaux du système résultant, si on connait les points cardinaux des surfaces composantes. Le problème se réduit donc à celui de déterminer la marche d'un rayon réfracté par une surface et de trouver les points cardinaux, c'est à dire les centres optiques, de cette surface. Je montrerai d'abord comment on peut résoudre ces problèmes et j'en tirerai ensuite les conséquences dans le cas des lentilles.

Surfaces réfringentes.

Construction du rayon réfracté.

Il existe différentes méthodes pour construire le rayon réfracté. Je me borne à rappeler la suivante. On la trouve déjà chez Th. Young; je ne sais, si elle est de lui ou de ses prédécesseurs.

Soient GE, fig. 10, la surface réfringente, O_1 son centre, R_1 son rayon de courbure, n l'indice de réfraction, AB le rayon incident, i_1 l'angle d'incidence et r_1 l'angle de réfraction. Pour trouver la direction du rayon réfracté on trace

autour de O_1 comme centre, les deux arcs de cercle HK et LM; le rayon du premier est égal à nR_1, celui du second à $\frac{R_1}{n}$. Soit B_1 le point d'intersection du rayon incident avec l'arc HK. On trace la droite O_1B_1. Si D est le point dans

Fig. 10. Construction du rayon réfracté.

lequel cette droite coupe l'arc LM, BD est le rayon réfracté. Remarquons d'abord que $\angle\, BB_1O_1 = r_1$, car le triangle O_1BB_1 donne la relation $sin\, BB_1O_1 = \frac{R_1 \sin i_1}{nR_1} = \sin r_1$. D'autre part, les triangles BB_1O_1 et BDO_1 sont semblables, comme l'angle BO_1B_1 est commun, et qu'on a en outre la relation

$$\frac{B_1O_1}{BO_1} = \frac{BO_1}{DO_1} = n.$$

Les angles des deux triangles sont donc égaux deux à deux, par conséquent $\angle\, O_1BD = O_1B_1B = r_1$. BD est donc le rayon réfracté.

Centres optiques.

Le centre optique du système B est le centre géométrique de la surface. Nous avons vu que les distanses focales ont les expressions

$$F_1'' = \frac{R_1}{n\cos r_1 - \cos i_1},\quad F_2'' = \frac{nR_1}{n\cos r_1 - \cos i_1}.$$

En traçant par le centre O_1, Fig. 10, les droites O_1P_2'' et O_1P_1'', parallèles aux rayons incident et réfracté on a

$$\left.\begin{aligned} O_1P_2'' = BP_1'' &= R_1\frac{\sin r_1}{\sin(i_1-r_1)} = \frac{R_1}{n\cos r_1 - \cos i_1} \\ BP_2'' = O_1P_1'' &= R_1\frac{\sin i_1}{\sin(i_1-r_1)} = \frac{nR_1}{n\cos r_1 - \cos i_1} \end{aligned}\right\} (\triangle O_1BP_1''),$$

par conséquent $BP_1'' = F_1''$, $BP_2'' = F_2''$.

P_1'' et P_2'' sont donc les deux foyers, $P_1''O_1$ et $P_2''O_1$ les droites que nous avons désignées par λ_1 et λ_2, et O_1, leur point d'intersection, le centre optique.

On trouve le centre optique du système A de la manière suivante. On construit d'abord le rayon réfracté, BD (Fig. 11)

Fig. 11. Construction pour trouver le centre relatif à la première ligne focale, O_1'.

comme je viens de l'indiquer. On abaisse de O_1 la perpendiculaire, O_1L, sur le rayon incident, et de L la perpendiculaire LO_1' sur O_1B_1. O_1' est le centre optique; les droites $O_1'P_2'$ et $O_1'P_1'$, parallèles aux rayons incident et réfracté, sont les droites λ_1 et λ_2, et P_1' et P_2' sont les foyers[1].

Nous savons que les distances focales s'expriment par

$$F_1' = \frac{R_1\cos^2 i_1}{n\cos r_1 - \cos i_1},\quad F_2' = \frac{nR_1\cos^2 r_1}{n\cos r_1 - \cos i_1}.$$

[1] La construction m'a été communiquée par mon fils René Tscherning. Th. Young abaissait de O_1 une perpendiculaire sur la droite LN, tracée de manière à diviser les deux cordes BC et BM en moitiés égales.

Remarquons que

$$B_1L = B_1O_1\cos r_1 = nR_1\cos r_1 \text{ et } B_1O'_1 = B_1L\cos r_1 = nR_1\cos^2 r_1$$

En traçant la droite $P'_1O'_1$, parallèle à BP''_2, on a

$$P'_1O'_1 = BP'_2 = B_1O'_1\frac{\sin r_1}{\sin(i_1 - r_1)} = B_1O'_1\frac{1}{n\cos r_1 - \cos i_1}$$

$$= \frac{nR_1\cos^2 r_1}{n\cos r_1 - \cos i_1} = F'_2,\ (\triangle\ P'_1O'_1B_1).$$

P'_2 est donc le foyer postérieur. — On a de même, en traçant $P'_2O'_1$ parallèle à AB,

$$P'_2O'_1 = P'_1B = DO'_1\frac{\sin i_1}{\sin(i_1 - r_1)}\ (\triangle\ O'_1DP'_2),$$

mais

$$DO'_1 = DO_1 - O_1O'_1,\ DO_1 = \frac{R_1}{n},\ O_1O'_1 = LO_1\sin r_1 = nR_1\sin^2 r_1,$$

donc

$$DO'_1 = \frac{R_1}{n} - nR_1\sin^2 r_1 = \frac{R_1}{n}(1 - n^2\sin^2 r_1) = \frac{R_1}{n}\cos^2 i_1.$$

En mettant cette valeur de DO'_1, dans l'expression de P'_1B, on a

$$P'_1B = \frac{R_1\cos^2 i_1}{n}\cdot\frac{\sin i_1}{\sin(i_1 - r_1)} = \frac{R_1\cos^2 i_1\sin r_1}{\sin(i_1 - r_1)}$$

$$= \frac{R_1\cos^2 i_1}{n\cos r_1 - \cos i_1} = F'_1$$

ce qui montre que P'_1 est le foyer antérieur. O'_1, le point d'intersection des droites $P'_1O'_1$ et $P'_2O'_1$ (λ_1 et λ_2), est donc le centre optique.

Cas spéciaux.

La distance entre les deux centres est, comme nous venons de voir, $O'_1O_1 = nR_1\sin^2 r_1$. Lorsque l'angle d'incidence diminue, cette distance diminue également, le centre du système A se rapprochant du centre géométrique: à l'incidence normale les deux centres coïncident et les expressions des distances focales prennent la forme bien connue

$$F_1 = \frac{R_1}{n-1},\ F_2 = \frac{nR_1}{n-1}.$$

Si la surface réfringente est plane les foyers sont à l'infini et la construction que je viens d'indiquer ne peut pas servir. Les formules (1) et (2) prennent la forme

$$\frac{\cos^2 i_1}{f_1} + \frac{n \cos^2 r_1}{f_2'} = 0, \quad \text{ou} \quad f_2' = -\frac{n f_1 \cos^2 r_1}{\cos^2 i_1},$$

et

$$\frac{1}{f_1} + \frac{n}{f_2''} = 0 \quad \text{ou} \quad f_2'' = -n f_1.$$

On peut trouver la position des images d'un point donné A_1 (Fig. 12) de la manière suivante. Si GE est la surface

Fig. 12. Construction pour trouver les lignes focales dans le cas de réfraction par une surface plane, GE.

réfringente, et A_1B le rayon incident, on trace A_1N, normale à la surface réfringente et on marque sur cette droite le point A_1'', de sorte que $A_1''B = n \cdot A_1B$. $A_1''B$ est le (prolongement du) rayon réfracté et A_1'' l'image de A_1, formée par le système B (la deuxième ligne focale). Pour trouver l'image formée par le système A, (la première ligne focale), on abaisse de A_1'' la droite $A_1''C \perp LB$ et de C la droite $CH \perp A_1''B$. On marque le point M sur le rayon incident,

de sorte que $BM = BH$. On élève $LM \perp BQ$ et $LQ \perp BL$. En marquant le point A'_1 de sorte que $BA'_1 = BQ$, A'_1 est l'image cherchée, car on a

$$BC = BA''_1 \cos r_1 - nf_1 \cos r_1$$
$$BH = BC \cos r_1 = nf_1 \cos^2 r_1 = BM,$$
$$LB = \frac{BM}{\cos i_1} = \frac{nf_1 \cos^2 r_1}{\cos i_1}$$
$$BA'_1 = BQ = \frac{LB}{\cos i_1} = \frac{nf_1 \cos^2 r_1}{\cos^2 i_1}.$$

Le signe négatif des expressions indique que A'_1 et A'_1 sont situés, non pas sur le rayon réfracté, mais sur son prolongement en arrière.

Lentilles.

Constructions permettant de trouver les points cardinaux.

On trouve les points cardinaux d'une lentille au moyen des constructions que nous avons déja indiquées. Prenons comme exemple le système B de la lentille biconvexe de la fig. 13. On construit d'abord la marche du rayon $ABDE$. On marque sur le rayon une fois réfracté les foyers postérieurs des deux surfaces, P''_{21} en traçant par le centre O_1 la droite $O_1P''_{21}$ parallèle au rayon incident, et P''_{22} en traçant par le centre O_2 la droite $O_2P''_{22}$, parallèle au rayon sortant. Le foyer antérieur du système B est Π_1, le point, où la droite $P''_{22}O_1$ coupe le rayon incident, comme le foyer postérieur, est Π''_2, le point, où la droite $P''_{21}O_2$ coupe le rayon sortant. Le premier point nodal est k_1, le point, où une droite (λ_1) par Π''_1, parallèle au rayon sortant, coupe l'axe, et le deuxième point nodal, k''_2, le point d'intersection de l'axe avec une droite (λ_2) par Π''_2, parallèle au rayon incident. Le premier point principal, h_1, est situé sur le prolongement du rayon incident, à une distance de Π''_1 égale à $\Pi''_2k''_2$, et le deuxième point principal, h_2, sur le prolongement

du rayon sortant, à une distance de H''_2, égale à $H''_1 k''_1$. — Pour le système A on commence par déterminer les centres optiques des surfaces, O'_1 et O'_2, au moyen de la construction indiquée p. 24. Les positions des points cardinaux s'obtiennent par les mêmes constructions que pour le système B,

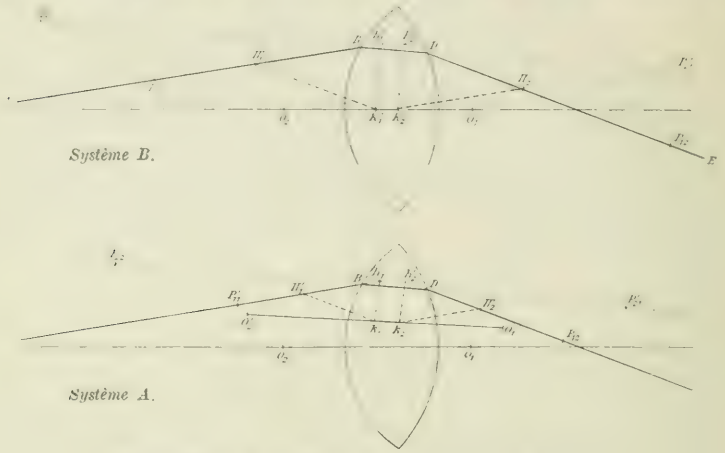


Fig. 13. Points cardinaux d'une lentille épaisse.

en remplaçant O_1 et O_2 par O'_1 et O'_2. Les points nodaux sont situés sur la droite $O'_1 O'_2$, qu'on pourrait désigner comme axe secondaire.

Formules permettant de trouver les points cardinaux.

Pour établir les formules déterminant la position des points cardinaux on n'aurait qu'à introduire les valeurs des distances focales des surfaces dans les formules (3) (p. 19). Il est pourtant préférable au lieu de y_1 et y_2 d'indiquer les distances des points principaux aux surfaces correspondantes. On a $h_1 B = y_1 + \Phi_1 - F_{11}$ et $h_2 D = y_2 + \Phi_2 - F_{12}$. Il est commode aussi de remplacer Δ par sa valeur $\Delta = F_{21} + F_{22} - d$, en désignant, par d, la distance BD, le parcours du rayon dans l'intérieur de la lentille. Avec ces changements les formules (3) prennent l'aspect suivant:

$$h_1B = \frac{dF_{11}}{F_{21}+F_{22}-d'}, \quad \Phi_1 = \frac{F_{11}F_{22}}{F_{21}+F_{22}-d'}$$
$$h_2D = \frac{dF_{12}}{F_{21}+F_{22}-d'}, \quad \Phi_2 = \frac{F_{12}F_{21}}{F_{21}+F_{22}-d'} \qquad (3\,a)$$

En désignant par R_2, i_2 et r_2 le rayon, l'angle d'incidence et l'angle de réfraction de la deuxième surface, on obtient, en introduisant les valeurs des distances focales des surfaces, les expressions suivantes.

Système A.

$$h'_1B = \frac{dR_1\cos^2 i_1(n\cos r_2 - \cos i_2)}{N'}, \quad \Phi'_1 = \frac{nR_1R_2\cos^2 i_1\cos^2 r_2}{N'}$$
$$h'_2D = \frac{dR_2\cos^2 i_2(n\cos r_1 - \cos i_1)}{N'}, \quad \Phi'_2 = \frac{nR_1R_2\cos^2 i_2\cos^2 r_1}{N'}.$$

La valeur du dénominateur est

$$N' = nR_1\cos^2 r_1(n\cos r_2 - \cos i_2) + nR_2\cos^2 r_2(n\cos r_1 - \cos i_1) - d\,(n\cos r_1 - \cos i_1)(n\cos r_2 - \cos i_2).$$

Système B.

$$h''_1B = \frac{dR_1\,(n\cos r_2 - \cos i_2)}{N''}, \quad \Phi''_1 = \frac{nR_1R_2}{N''},$$
$$h''_2D = \frac{dR_2\,(n\cos r_1 - \cos i_1)}{N''}, \quad \Phi''_2 = \Phi''_1.$$

La valeur du dénominateur est

$$N'' = nR_1\,(n\cos r_2 - \cos i_2) + nR_2\,(n\cos r_1 - \cos i_1) - d\,(n\cos r_1 - \cos i_1)(n\cos r_2 - \cos i_2).$$

On remarque que les distances focales du système A ne sont pas égales entre elles et que les points principaux des deux systèmes ne coïncident pas. Si les foyers des deux systèmes coïncident d'un coté de la lentille, les distances focales correspondantes ne sont donc pas égales et les foyers de l'autre côté ne coïncident pas.

Cas spéciaux.

I. Si $i_2 = i_1$ on a aussi $r_2 = r_1$ et le rayon sortant est parallèle au rayon incident. La droite λ_1 coïncide avec le

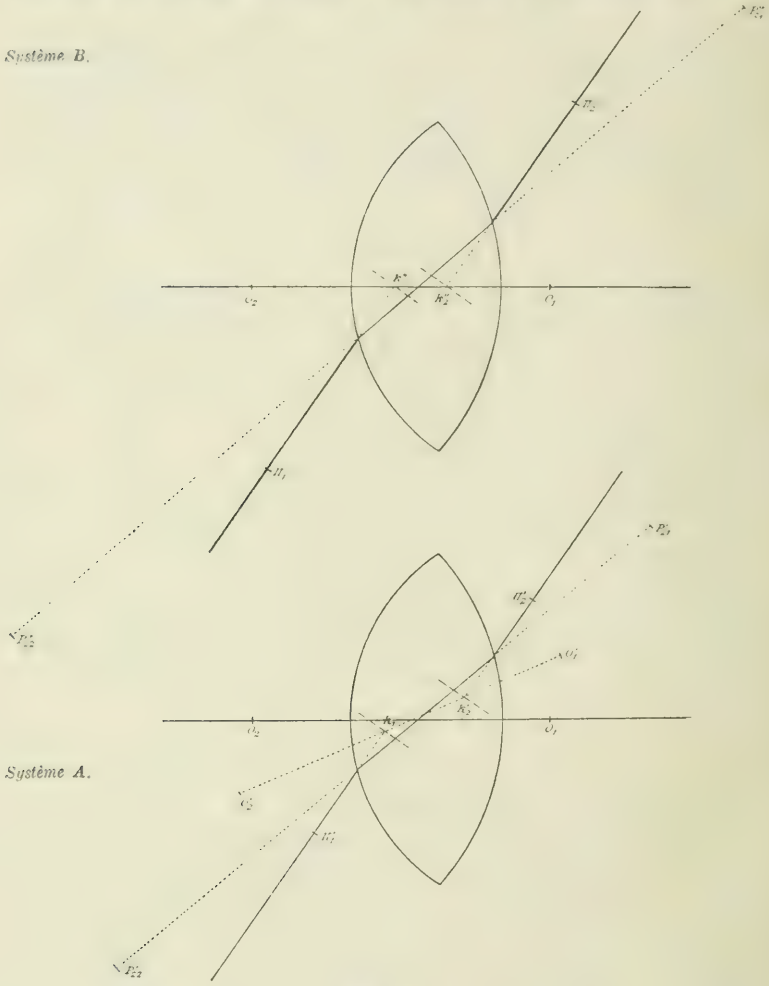


Fig. 14.

rayon incident, λ_2 avec le rayon sortant. Les points nodaux sont les points dans lesquels les rayons incident et sortant coupent la droite O_1O_2 ($O'_1O'_2$) (Fig. 14). Ces points sont en

même temps les points principaux, puisqu'on a $k_1P_1 = h_1P_1$ les distances focales antérieure et postérieure étant égales. Dans ce cas on ne peut pas employer les points nodaux pour trouver des points conjugués.

II. Dans le cas d'incidence centrale et normale les deux systèmes se confondent en un seul, dont les points cardinaux sont situés sur l'axe. Les formules prennent la forme connue

$$h_1B = \frac{dR_1}{n(R_1+R_2)-(n-1)d}, \quad \Phi_1 = \frac{nR_1R_2}{(n-1)(n(R_1+R_2)-(n-1)d)}$$

$$h_2D = \frac{dR_2}{n(R_1+R_2)-(n-1)d} = \Phi_2.$$

Les points principaux coïncident avec les points nodaux.

III. Lentilles infiniment minces. Lorsque l'épaisseur de la lentille est négligeable, on a $d = 0$; on obtient les formules suivantes

Système A.	Système B.
$h_1B = 0, \quad \Phi_1' = \frac{R_1R_2\cos^2 i_1\cos^2 r_2}{N'},$	$h_1B = 0, \quad \Phi_1' = \frac{R_1R_2}{N''},$
$h_2D = 0, \quad \Phi_2' = \frac{R_1R_2\cos^2 i_2\cos^2 r_1}{N'},$	$h_2D = 0, \quad \Phi_2' = \Phi_1',$
$N' = R_1\cos^2 r_1(n\cos r_2 - \cos i_2)$	$N'' = R_1(n\cos r_2 - \cos i_2)$
$+ R_2\cos^2 r_2(n\cos r_1 - \cos i_1)$	$+ R_2(n\cos r_1 - \cos i_1).$

Les points principaux coïncident tous les quatre au point d'incidence B. Les points nodaux du système A coïncident entre eux de manière à former le centre optique Ω' (Fig. 15) ceux du système B forment le centre optique Ω''. On peut trouver ce dernier point par une construction très simple; c'est le point où la bissectrice de l'angle, formé par le rayon incident et le rayon sortant, coupe l'axe; comme les distances focales sont égales, le quadrilatère $H_1'BH_2''\Omega''$ est en effet un losange et $B\Omega''$ par conséquent bissectrice de l'angle $H_1'BH_2''$. Remarquons encore que l'inverse de la distance

focale du système B est égal à la somme des inverses des distances focales antérieures des deux surfaces, comme c'est le cas pour l'incidence centrale et normale.

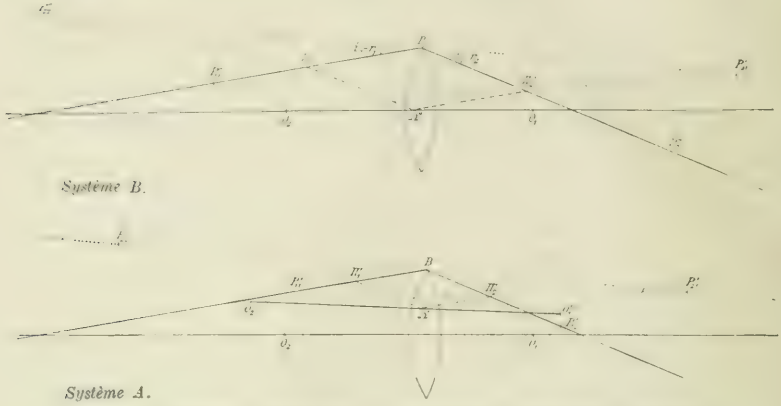


Fig. 15. Points cardinaux d'une lentille infiniment mince.

Dans le cas d'incidence centrale, oblique, les formules deviennent très simples, lorsque l'épaisseur de la lentille est négligeable. Elles peuvent s'écrire

Système A.

$$\frac{1}{\Phi'_1} = \frac{1}{\Phi'_2} = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \frac{n\cos r_1 - \cos i_1}{\cos^2 i_1},$$

Système B.

$$\frac{1}{\Phi''_1} = \frac{1}{\Phi''_2} = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)(n\cos r_1 - \cos i_1).$$

Th. Young avait déja établi ces dernières formules qu'on a souvent attribué à Hermann (Ueber schiefen Durchgang von Strahlenbündeln durch Linsen. Zürich. 1874.)

III.

Comme la présence des termes trigonométriques rend l'emploi des formules exactes peu commode, j'ai développé des formules d'approximation pour les surfaces réfringentes ainsi que pour les lentilles dont on peut négliger l'épaisseur.

Surfaces réfringentes.

Soient GM (Fig. 16) la surface réfringente, O son centre géometrique, A_1B le rayon incident, BN_1 le rayon réfracté et i_1 et r_1 les angles d'incidence et de réfraction. Choissisons un axe arbitraire NO. Au lieu des angles i_1 et r_1 nous allons introduire dans les formules 1°) la distance, y, du point d'incidence jusqu'à l'axe et 2°) la distance $NS = a$, la distance du point d'intersection du rayon incident avec l'axe jusqu'à la surface. Il faut d'abord exprimer les fonctions trigonométriques de i_1 et r_1 par des termes contenant

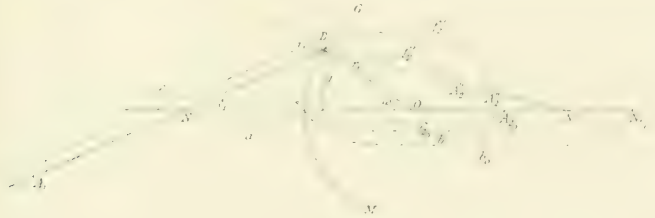


Fig. 16.

y et a. Dans le calcul nous négligerons les termes contenant des puissances de y plus élevées que la deuxième. On sait que dans ces conditions $\sqrt{1 \pm y^2 k} = 1 \pm \frac{1}{2} y^2 k$. Le triangle ONB donne les relations

$$\sin i_1 = \frac{a + R_1}{NB} \cdot \sin \omega = \frac{a + R_1}{NB} \cdot \frac{y}{R_1},$$

$$\begin{aligned} \overline{NB^2} &= (a + R_1)^2 + R_1^2 - 2(a + R_1) R_1 \cos \omega \\ &= (a + R_1)^2 + R_1^2 - 2(a + R_1) R_1 \left(1 - \frac{y^2}{2 R_1^2}\right) \\ &= a^2 + \frac{a y^2}{R_1} - y^2 \\ &= a^2 \left(1 + y^2 \left(\frac{1}{a R_1} + \frac{1}{a^2}\right)\right). \end{aligned}$$

$$\overline{NB} = a \sqrt{1 + y^2 \left(\frac{1}{a R_1} + \frac{1}{a^2}\right)}$$

$$= a\left(1+\frac{y^2}{2}\left(\frac{1}{aR_1}+\frac{1}{a^2}\right)\right)$$
$$= a+\frac{y^2}{2}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{a}\right).$$

En introduisant cette valeur de NB dans l'expression de $\sin i_1$, on a

$$\sin i_1 = \frac{a+R_1}{NB}\,\frac{y}{R_1}$$
$$= \frac{a+R_1}{a+\frac{y^2}{2}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{a}\right)}\cdot\frac{y}{R_1}$$
$$= \frac{(a+R_1)\left(a-\frac{y^2}{2}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{a}\right)\right)}{a^2}\cdot\frac{y}{R_1}$$
$$= \frac{a(a+R_1)\,y}{a^2R_1}$$
$$= y\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right).$$

On obtient ainsi les expressions suivantes

$$\sin i_1 = y\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right),\quad \cos i_1 = 1-\frac{y^2}{2}\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right)^2,$$
$$\sin r_1 = \frac{y}{n}\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right),\quad \cos r_1 = 1-\frac{y^2}{2n^2}\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right)^2,$$
$$\sin^2 i_1 = y^2\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right)^2,\ \cos^2 i_1 = 1-y^2\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right)^2,$$
$$\sin^2 r_1 = \frac{y^2}{n^2}\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right)^2,\ \cos^2 r_1 = 1-\frac{y^2}{n^2}\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right)^2,$$

expressions qu'il faut introduire dans les formules (1) et (2). Le deuxième membre de ces formules prend la forme

$$\frac{n\cos r_1-\cos i_1}{R_1} = \frac{n\left(1-\frac{y^2}{2n^2}\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right)^2\right)-1+\frac{y^2}{2}\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right)^2}{R_1}$$
$$= \frac{n-1}{R_1}+\frac{n-1}{2nR_1}y^2\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right)^2.$$

Pour le premier membre de la formule (1) on a

$$\frac{\cos^2 i_1}{f_1} + \frac{n\cos^2 r_1}{f_2'} = \frac{1 - y^2\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1}\right)^2}{f_1} + \frac{n - \frac{y^2}{n}\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1}\right)^2}{f_2'}$$

$$= \frac{1}{f_1} + \frac{n}{f_2'} - y^2\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1}\right)^2\left(\frac{1}{f_1} + \frac{1}{nf_2'}\right).$$

Dans le cas d'incidence centrale et normale on a $\cos i_1 = \cos r_1 = 1$ et $y = 0$, donc

$$\frac{1}{f_1} + \frac{n}{f_{2_0}'} = \frac{n-1}{R_1}$$

ou

$$\frac{1}{f_{2_0}'} = \frac{n-1}{nR_1} - \frac{1}{nf_1}.$$

Comme f_{2_0}' ne diffère pas beaucoup de f_2' on peut remplacer $\frac{1}{f_2'}$, par cette valeur de $\frac{1}{f_{2_0}'}$, dans le terme qui contient y^2. On a alors

$$\frac{\cos^2 i_1}{f_1} + \frac{n\cos^2 r_1}{f_2'} = \frac{1}{f_1} + \frac{n}{f_2'} - y^2\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1}\right)^2\left(\frac{1}{f_1} + \frac{n-1}{n^2R_1} - \frac{1}{n^2f_1}\right)$$

$$= \frac{1}{f_1} + \frac{n}{f_2'} - y^2\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1}\right)^2\left(\frac{n^2-1}{n^2f_1} + \frac{n-1}{n^2R_1}\right)$$

$$= \frac{1}{f_1} + \frac{n}{f_2'} - y^2\frac{n-1}{2n}\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1}\right)^2\left(\frac{2(n+1)}{nf_1} + \frac{2}{nR_1}\right).$$

La formule (1) prend la forme

$$\frac{1}{f_1} + \frac{n}{f_2'} - y^2\frac{n-1}{2n}\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1}\right)^2\left(\frac{2n+2}{nf_1} + \frac{2}{nR_1}\right)$$

$$= \frac{n-1}{R_1} + \frac{n-1}{2n}\cdot y^2\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1}\right)^2\cdot\frac{1}{R_1}.$$

$$\frac{1}{f_1} + \frac{n}{f_2'} = \frac{n-1}{R_1} + \frac{n-1}{2n}y^2\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1}\right)^2\left(\frac{2n+2}{nf_1} + \frac{2}{nR_1} + \frac{1}{R_1}\right)$$

$$= \frac{n-1}{R_1} + \frac{n-1}{n^2}y^2\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1}\right)^2\left(\frac{n+1}{f_1} + \frac{n+2}{2R_1}\right). \qquad (1\,\text{b})$$

et la formule (2) devient

$$\frac{1}{f_1} + \frac{n}{f_2'} = \frac{n-1}{R_1} + \frac{n-1}{2nR_1}y^2\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1}\right)^2. \qquad (2\,\text{b})$$

L'expression de l'astigmatisme se trouve en retranchant (2b) de (1b)

$$\frac{n}{f_2'} - \frac{n}{f_2} = \frac{n-1}{n^2} y^2 \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1}\right)^2 \left(\frac{n+1}{f_1} + \frac{1}{R_1}\right). \qquad (4)$$

Si le point lumineux qui représente l'objet est situé sur l'axe, en N, Fig. 16, et si N_{1_0} est le point où se réunissent les rayons centraux, on a, en désignant les distances SN_{1_0} par b_0 et SN_1 par b, l'expression suivante pour l'aberration de sphéricité longitudinale (v. Verdet, Conférences de physique, II)

$$\frac{n}{b} - \frac{n}{b_0} = \frac{n-1}{2n^2} y^2 \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1}\right)^2 \left(\frac{n+1}{a} + \frac{1}{R_1}\right).$$

Le degré de l'astigmatisme est dans ce cas le double de celui de l'aberration longitudinale, la différence entre a et f_1 (dans le dernier facteur) étant négligeable dans les conditions données.

Lentilles infiniment minces.

En introduisant dans la formule $\frac{\Phi_1}{\varphi_1} + \frac{\Phi_2}{\varphi_2} = 1$ les valeurs des distance focales d'une lentille infiniment mince (v. p. 31) on obtient les expressions suivantes

Système A.

$$\frac{\cos^2 i_1}{\varphi_1 \cos^2 r_1} + \frac{\cos^2 i_2}{\varphi_2 \cos^2 r_2} = \frac{n \cos r_1 - \cos i_1}{R_1 \cos^2 r_1} + \frac{n \cos r_2 - \cos i_2}{R_2 \cos^2 r_2},$$

Système B.

$$\frac{1}{\varphi_1} + \frac{1}{\varphi_2'} = \frac{n \cos r_1 - \cos i_1}{R_1} + \frac{n \cos r_2 - \cos i_2}{R_2}$$

expressions dont il faut chasser les termes trigonométriques. Nous avons déja vu comment il faut procéder pour les termes qui concernent la première surface. On procède de la même manière pour la deuxième surface en se figurant la lumière venant de droite et en remplaçant la distance

$NS = a$ par $N_2S = a$. Dans les termes qui contiennent y^2 on remplace $N_2S = a$ par $N_{2_0}S = a_0$, en désignant par N_{2_0} le point où se réunissent les rayons centraux provenant de N.

On a

$$\frac{n\cos r_1 - \cos i_1}{R_1} = \frac{n-1}{R_1} + \frac{n-1}{2nR_1}y^2\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{R_1}\right)^2, \text{ (voir ci-dessus)}$$

$$\frac{n\cos r_2 - \cos i_2}{R_2} = \frac{n-1}{R_2} + \frac{n-1}{2nR_2}y^2\left(\frac{1}{a_0} + \frac{1}{R_2}\right)^2,$$

$$\frac{n\cos r_1 - \cos i_1}{R_1\cos^2 r_1} = \frac{\dfrac{n-1}{R_1} + \dfrac{n-1}{2nR_1}y^2\left(\dfrac{1}{a} - \dfrac{1}{R_1}\right)^2}{1 - \dfrac{y^2}{n^2}\left(\dfrac{1}{a} + \dfrac{1}{R_1}\right)^2}$$

$$= \frac{n-1}{R_1} + \frac{n-1}{n^2}y^2\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1}\right)^2 \cdot \frac{n+2}{2R_1}.$$

$$\frac{n\cos r_2 - \cos i_2}{R_2\cos^2 r_2} = \frac{n-1}{R_2} + \frac{n-1}{n^2}y^2\left(\frac{1}{a_0} + \frac{1}{R_2}\right)^2 \cdot \frac{n-2}{2R_2}.$$

$$\frac{\cos^2 i_1}{\varphi_1\cos^2 r_1} = \frac{1 - y^2\left(\dfrac{1}{a} + \dfrac{1}{R_1}\right)^2}{\varphi_1\left(1 - \dfrac{y^2}{n^2}\left(\dfrac{1}{a} + \dfrac{1}{R_1}\right)^2\right)}$$

$$= \frac{1}{\varphi_1} - \frac{n-1}{n^2}y^2\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1}\right)^2 \cdot \frac{n+1}{\varphi_1}$$

et $$\frac{\cos^2 i_2}{\varphi'_2\cos^2 r_2} = \frac{1}{\varphi'_2} - \frac{n-1}{n^2}y^2\left(\frac{1}{a_0} - \frac{1}{R_2}\right)\frac{n+1}{\varphi'_2}$$

ou $$\frac{\cos^2 i_2}{\varphi'_2\cos^2 r_2} = \frac{1}{\varphi'_2} - \frac{n-1}{n^2}y^2\left(\frac{1}{a_0} + \frac{1}{R_2}\right)\frac{n+1}{\varphi_{2_0}},$$

en désignant par A_{2_0}, fig. 17, le point où se réunissent des rayons centraux provenant d'un point, situé sur l'axe à la distance $= \varphi_1$ de la lentille, — et par φ_{2_0} la distance de A_{2_0} jusqu'à la lentille.

On obtient ainsi pour le système A

$$\frac{\cos^2 i_1}{\varphi_1\cos^2 r_1} + \frac{\cos^2 i_2}{\varphi'_2\cos^2 r_2}$$

$$= \frac{1}{\varphi_1} + \frac{1}{\varphi'_2} - \frac{n-1}{n^2}y^2\left[\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1}\right)^2 \cdot \frac{n+1}{\varphi_1} + \left(\frac{1}{a_0} + \frac{1}{R_2}\right)^2 \cdot \frac{n+1}{\varphi_{2_0}}\right]$$

$$\frac{n\cos r_1 - \cos i_1}{R_1\cos^2 r_1} + \frac{n\cos r_2 - \cos i_2}{R_2\cos^2 r_2} = (n-1)\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) + \frac{n-1}{n^2}y^2\left[\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right)^2\cdot\frac{n+2}{2R_1} + \left(\frac{1}{a_0}+\frac{1}{R_2}\right)^2\cdot\frac{n+2}{2R_2}\right].$$

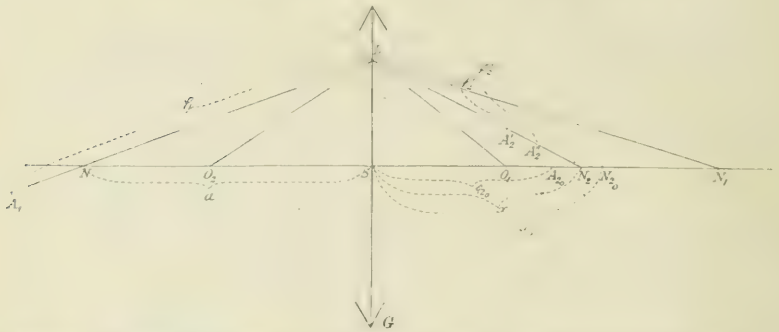


Fig. 17. Réfraction par une lentille convexe infiniment mince (BG)[1]

Par conséquent

$$\frac{1}{\varphi_1}+\frac{1}{\varphi_2'} - \frac{n-1}{n^2}y^2\left[\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right)^2\cdot\frac{n+1}{\varphi_1} + \left(\frac{1}{a_0}+\frac{1}{R_2}\right)^2\frac{n+1}{\varphi_{2_0}}\right] = (n-1)\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) + \frac{n-1}{n^2}y^2\left[\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right)^2\cdot\frac{n+2}{2R_1} - \left(\frac{1}{a_0}+\frac{1}{R_2}\right)^2\cdot\frac{n+2}{2R_2}\right],$$

ou

$$\frac{1}{\varphi_1}+\frac{1}{\varphi_2'} = (n-1)\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) + \frac{n-1}{n^2}y^2\left[\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right)^2\left(\frac{n+1}{\varphi_1}+\frac{n+2}{2R_1}\right) + \left(\frac{1}{a_0}+\frac{1}{R_2}\right)^2\left(\frac{n+1}{\varphi_{2_0}}+\frac{n+2}{2R_2}\right)\right]^{(2)} \quad (5a)$$

Pour le système B on a

$$\frac{1}{\varphi_1}+\frac{1}{\varphi_2''} = \frac{n\cos r_1 - \cos i_1}{R_1} + \frac{n\cos r_2 - \cos i_2}{R_2} = \frac{n-1}{R_1} - \frac{n-1}{2n}y^2\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right)^2\cdot\frac{1}{R_1} + \frac{n-1}{R_2} + \frac{n-1}{2n}y^2\left(\frac{1}{a_0}+\frac{1}{R_2}\right)^2\frac{1}{R_2} = (n-1)\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) + \frac{n-1}{2n}y^2\left[\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R_1}\right)^2\cdot\frac{1}{R_1} + \left(\frac{1}{a_0}+\frac{1}{R_2}\right)^2\frac{1}{R_2}\right] \quad (5b)$$

[1] On est prié de corriger la figure en remplaçant x par a et x_0 par a_0.

[2] Pour obtenir une meilleure approximation on peut répéter le calcul, en mettant la valeur trouvée de φ_2' à la place de φ_{2_0}.

En retranchant (5 b) de (5 a) on obtient l'expression de l'astigmatisme

$$\frac{1}{\varphi_2'} - \frac{1}{\varphi_2''} = \frac{n-1}{n^2} y^2 \left[\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1} \right)^2 \left(\frac{n+1}{\varphi_1} + \frac{1}{R_1} \right) + \left(\frac{1}{a_0} + \frac{1}{R_2} \right)^2 \left(\frac{n+1}{\varphi_{2_0}} + \frac{1}{R_2} \right) \right]. \tag{5}$$

L'expression de l'aberration longitudinale d'une lentille est

$$\frac{n-1}{2n^2} y^2 \left[\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{R_1} \right)^2 \left(\frac{n+1}{a} + \frac{1}{R_1} \right) + \left(\frac{1}{a_0} + \frac{1}{R_2} \right)^2 \left(\frac{n-1}{a_0} - \frac{1}{R_2} \right) \right].$$

(v. VERDET l. c.).

Lorsque le point lumineux est situé sur l'axe, la valeur de l'astigmatisme est donc le double de celle de l'aberration longitudinale, comme nous l'avons déja trouvé pour une simple surface.

On peut employer la formule 5 pour trouver la forme qu'il faut donner à une lentille pour faire disparaître l'astigmatisme par incidence oblique ou pour réduire cet astigmatisme à un minimum, dans les cas où on ne peut pas le faire disparaître complètement. Pour obtenir ce résultat il faut que le terme entre les crochets de la formule (5) soit égal à zéro ou devienne minimum. En désignant par φ_{2_0} la distance focale de la lentille dans le cas d'incidence centrale et normale, on a

$$\frac{1}{\Phi_{2_0}} = (n-1)\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \text{ ou } \frac{1}{R_2} = \frac{1}{\Phi_{2_0}(n-1)} - \frac{1}{R_1}.$$

Si on met cette expression à la place de $\frac{1}{R_2}$ dans la formule (5) on peut trouver la valeur de R_1 qui fait disparaître l'astigmatisme. Le calcul est assez long mais sans difficultés. Je ne le communique pas ici, parce qu'il conduit à une expression que j'ai déja établie d'une autre manière, en posant la condition que les courbes focales doivent avoir le même rayon de courbure (v. Archiv für Optik I, p. 404, et Encyclopédie française d'ophtalmologie III, p. 245).

Dans le cas d'incidence centrale les formules que nous venons de développer deviennent inutilisables, puisque $y = 0$. — En désignant la distance du point lumineux qui représente l'objet, jusqu'à l'axe par η, on a

$$\sin i_1 = \frac{\eta}{\varphi_1} = \sin i_2, \quad \sin r_1 = \frac{\sin i_1}{n} = \frac{\eta}{n\varphi_1},$$

$$\cos i_1 = 1 - \frac{\eta^2}{2\varphi_1^2}, \quad n\cos r_1 = n - \frac{\eta^2}{2n\varphi_1^2},$$

$$n\cos r_1 - \cos i_1 = n - 1 + \frac{n-1}{2n}\cdot\eta^2\frac{1}{\varphi_1^2}.$$

$$\frac{n\cos r_1 - \cos i_1}{\cos^2 i_1} = \frac{(n-1)\left(1 - \frac{\eta^2}{2n\varphi_1^2}\right)}{1 - \frac{\eta^2}{\varphi_1^2}}$$

$$= (n-1)\left(1 + \frac{\eta^2}{2n\varphi_1^2} + \frac{\eta^2}{\varphi_1^2}\right)$$

$$= (n-1)\left(1 + \frac{\eta^2(2n+1)}{2n\varphi_1^2}\right)$$

$$= n - 1 + \frac{n-1}{2n}\cdot\eta^2\cdot\frac{2n+1}{\varphi_1^2}.$$

et les expressions de la page 38 prennent la forme

$$\frac{1}{\varphi_1} + \frac{1}{\varphi_2'} = (n-1)\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) + \frac{n-1}{2n}\eta^2\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\cdot\frac{2n+1}{\varphi_1^2},$$

$$\frac{1}{\varphi_1} + \frac{1}{\varphi_2''} = (n-1)\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) + \frac{n-1}{2n}\cdot\eta^2\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\cdot\frac{1}{\varphi_1^2}.$$

En retranchant on obtient l'expression de l'astigmatisme

$$\frac{1}{\varphi_2'} - \frac{1}{\varphi_2''} = (n-1)\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\frac{\eta^2}{\varphi_1^2}$$

$$= (n-1)\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\sin^2 i_1.$$

Dans le cas d'incidence centrale le degré de l'astigmatisme est donc égal à l'inverse de la distance focale de la lentille multiplié par le carré du sinus de l'angle d'incidence.

Færdig fra Trykkeriet d. 16 Oktober 1919.

Q
62
D28
bd.1
Physical &
Applied Sci.
Serials

Danske videnskabernes
selskab, Copenhagen
Matematisk-fysiske
meddelelser

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

STORAGE